



Instabilités et Singularités : des films minces aux plaques élastiques

Eric Sultan

► To cite this version:

Eric Sultan. Instabilités et Singularités : des films minces aux plaques élastiques. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005. Français. NNT : . tel-00011249

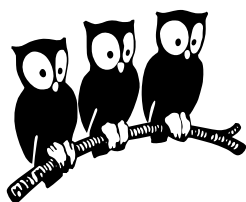
HAL Id: tel-00011249

<https://theses.hal.science/tel-00011249>

Submitted on 21 Dec 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI

présentée par
Eric Sultan

pour obtenir le titre de Docteur de l'Université Paris VI

Spécialité :
Modélisation dynamique et statistique des systèmes complexes

Instabilités et Singularités : des films minces aux plaques élastiques.

soutenue le 28 Septembre 2005

devant le jury composé de :

Mme. Martine Ben Amar	Directeur
M. Alain Pumir	Examineur
Mme. Anne-Marie Cazabat	Examineur
M. John Hinch	Examineur
M. Hamid Kellay	Rapporteur
M. Thierry Dauxois	Rapporteur

Remerciements

J'ai passé trois années aussi bien stimulantes et qu'intenses au Laboratoire de Physique Statistique. Lors de ma thèse, j'ai cotoyé des personnes désireuses de partager leur connaissances dans un lieu très favorable au travail de recherche. En premier lieu, je tiens à remercier Jacques Meunier de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire de Physique Statistique.

J'ai eu la chance d'être encadré par Arezki Boudaoud et Martine Ben Amar. Je leur suis sincèrement reconnaissant, chacun dans leur rôle distinct. Arezki a dirigé la plus grande partie mon travail de recherche. J'ai bénéficié de sa culture scientifique très riche et profonde et, surtout, de toute son attention. Je le remercie pour sa pédagogie et son immense patience qui ont fait qu'il a été pour moi bien plus qu'un simple tuteur. Bien que notre collaboration n'ait pas été aussi directe, le rôle de Martine a été tout aussi important. Au quotidien, elle a su me manifester la confiance qu'elle avait en mes compétences et mon travail. Ce soutien a beaucoup compté pour moi et je tiens donc à la remercier chaleureusement.

Je remercie Anne-Marie Cazabat, Alain Pumir et John Hinch qui ont accepté de faire partie de mon jury de thèse ainsi que Hamid Kellay et Thierry Dauxois qui ont accepté d'être mes rapporteurs et m'ont, entre autres, permis d'améliorer le présent manuscrit.

La dynamique de groupe qui règne au sein de l'équipe de Martine a aussi contribué à rendre ma thèse agréable. Je remercie Mokhtar Adda Bedia pour nos nombreuses discussions, scientifiques ou non (et pour avoir souvent réussi à nous réunir autour d'un verre à l'extérieur du labo), Alain Goriely, Jean-Marc Allain, Alberto Sicilia, Felix Campello, Laurent Boué et Cyril Dubus.

La partie expérimentale de cette thèse a été réalisée dans la salle de manips de l'équipe d'Yves Couder. Je tiens à remercier ce dernier d'une part pour son accueil (je suis théoricien...) et d'autre part pour ses conseils précieux. Je remercie toutes les personnes que j'ai cotoyées dans la D20 : Stéphane Douady, Suzie Protière, Pascal Hersen, Nestor Sepulveda, Davide Cassani, Stephen Bohn et Etienne Couturier. Un grand merci aussi à Laurent Cartier pour son aide.

Ce n'est pas sans un pincement au cœur que je quitte la DC21 ; la complicité qui s'est établie entre ses pensionnaires a été un élément important dans les bons

comme dans les moins bons moments de ces trois années de thèse. Je remercie Christophe Mora, Camille Enaud, Paul Francois, Chi-Tuong Pham, Guilia Tonini, Pauline Bonaïti, Grégoire Deback et Olaf Duemmer. Je remercie aussi Cyril Cichowlas, avec qui j'ai été proche en fin de thèse ne serait-ce que parce que nous avons soutenu tous les deux à un jour d'intervalle.

Je n'oublie pas les secrétaires du L.P.S, Carole Philippe et Nora Sadaoui, pour leur aide dans toutes les formalités administratives et pour toutes nos discussions (j'espère que Nora m'excusera, car je crois bien que je ne sais toujours pas comment utiliser le fax qui se trouve dans son bureau...). Je remercie aussi Zaïre Dissi, qui a toujours un disque dur de secours sous la main (et le sourire!).

Table des matières

Remerciements	3
Introduction générale	9
I Confinement d’objets élastiques	11
1 Croissance différentielle de gels élastiques	13
1.1 Introduction	13
1.2 L’expérience	15
1.2.1 Les gels	16
1.2.2 Le montage	17
1.2.3 Observations	18
1.3 Longueur d’onde des motifs ; dépendance avec l’épaisseur . . .	22
1.3.1 Longueur d’onde de flambage minimale d’une plaque sur une fondation élastique	22
1.3.2 Résultats expérimentaux	23
1.4 Modèle de tige sur fondation élastique	25
1.4.1 Présentation	25
1.4.2 Discrétisation ; traitement numérique	26
1.5 Conclusion	29
2 Le papier froissé : Approche unidimensionnelle	33
2.1 Introduction	33
2.1.1 Théorie des plaques minces	33

2.2	Modèle unidimensionnel	36
2.2.1	Degrés de liberté	36
2.2.2	Énergie élastique et confinement	37
2.2.3	Modèle sans traction ; plaque de longueur constante . .	38
2.2.4	Interactions à longue portée ; auto-évitement	39
2.3	Étude statistique	39
2.3.1	Corrélations de direction dans une plaque froissée . . .	41
2.3.2	Confinement et énergie du système	43
2.3.3	Distribution des distances entre les plis	43
2.4	Conclusion	50
II	Stabilité d'un film mince en évaporation	53
	Introduction à la deuxième partie	55
1	Films minces et évaporation	55
2	Équation de lubrification	58
2.1	Équations générales en présence d'évaporation	58
2.2	Approximation de lubrification	61
3	Diffusion de la vapeur et instabilités de Marangoni	65
4	Évaporation de films minces de liquide polaire	87
	Conclusion de la deuxième partie	107
	Conclusion générale	109
	Appendices	113
A	Recherche d'auto-intersections	115
	Test général	115
	Avec des tests intermédiaires ; Optimisation	116

B	Taux d'évaporation ; Un problème de passage à la limite	119
	Position du problème	120
	Passage à la limite	120
C	Article soumis à PRL	123
	Bibliographie	129

Introduction générale

Ce travail porte sur les instabilités et les singularités d'*objets minces* : les plaques élastiques et les films liquides. Par objets minces, on désigne des corps dont l'épaisseur est beaucoup plus petite (de plusieurs ordres de grandeur) que la longueur ou la largeur et qui se distinguent ainsi radicalement des mêmes matériaux à l'état massif : leur comportement est essentiellement dicté par les contraintes interfaciales, mécaniques ou énergétiques.

La première partie de ce mémoire est consacrée à l'étude d'objets élastiques de basse dimension soumis à une contrainte mécanique. Expérimentalement puis théoriquement, nous étudions d'abord le comportement d'une bicouche de gels élastiques confinée entre deux plaques de verres développant des contraintes résiduelles liées à la croissance d'une des couches (chapitre 1). Par des techniques numériques ensuite, nous analysons les configurations de plaques élastiques soumises à un confinement extérieur très intense, comparables à celles obtenues lorsque l'on froisse une feuille de papier (chapitre 2). Ces deux systèmes présentent la propriété remarquable de répondre aux contraintes appliquées en focalisant leur énergie élastique, ce qui résulte en l'apparition de singularités qui se présentent sous la forme de points de rebroussements pour les gels et sous la forme de plis pour les plaques. D'autre part, bien que les deux situations soient très proches du point de vue de leur degrés de liberté (les déplacements sont restreints à un plan), nous verrons que seule l'étude du papier froissé nécessite un traitement statistique.

La deuxième partie porte sur l'évaporation de film minces et, en particulier, sur la stabilité de ce processus. La description complète du phénomène physique en jeu ne se limite pas à celle de la dynamique dans la phase liquide ; le fait que le système soit le siège d'un changement de phase requiert que l'on tienne compte du transport de matière et de chaleur. À partir de l'équation de lubrification (établie dans le § 2.2) et de la résolution du problème de diffusion de la vapeur dans la phase gazeuse, nous avons fait appel aux techniques de la physique non-linéaire afin de prédire analytiquement le seuil de stabilité du système ainsi que la nature de la bifurcation au voisinage de ce seuil.

Les différents sujets abordés au cours de ce travail de thèse relèvent d'une volonté commune : comprendre et prédire l'évolution d'objet minces, visqueux ou élastiques, couplés mécaniquement (confinement, substrat élastique) ou éner-

gétiquement (changement de phase) à leur environnement extérieur. Qu'elle soit expérimentale, analytique ou numérique, leur analyse nous permettra en particulier de mettre en évidence le rôle déterminant joué par certaines interactions non-locales.

Première partie

Confinement d'objets élastiques

Chapitre 1

Croissance différentielle de gels élastiques

1.1 Introduction

Si l'on appuie sur les extrémités d'une tige élastique parallèlement à son axe, elle ne se déforme qu'à partir d'une certaine intensité de la force. On dit qu'elle *flambe*. La première étude théorique de cette instabilité élastique est due à Euler ; la modélisation de ce système (*elastica d'Euler* (1744)) a l'avantage d'être suffisamment simple, ce qui explique qu'il soit souvent utilisé comme introduction pédagogique à la théorie des bifurcations. Pour parler de façon savante, le seuil de flambage peut être défini comme suit : il s'agit de la valeur de la force (plus généralement, du paramètre de contrôle) pour laquelle il existe des configurations d'équilibre appartenant à des groupes de symétrie distincts de celui de l'état non déformé. Prenons l'exemple d'une coque élastique (cf Timoshenko *et al.* [115]) : lorsque l'on impose une pression externe suffisante, la forme au repos de la coque (possédant la symétrie sphérique) devient instable et le système *bifurque* vers un état de symétrie plus basse¹ (par exemple, la symétrie de révolution autour d'un diamètre de la coque).

Depuis Euler, de très nombreux travaux aussi bien de physiciens, de mécaniciens que de mathématiciens ont été consacrés à l'étude de la stabilité des structures élastiques. Pour le mécanicien, et plus particulièrement pour l'ingénieur, les considérations se focalisent principalement sur la prédiction des seuils de résistance des matériaux soumis à des contraintes extérieures. L'intérêt du mathématicien se justifie en grande partie par les liens profonds qui existent entre la géométrie différentielle et la mécanique des milieux continus. Du point de vue du physicien, les propriétés des structures qui apparaissent après le flambage constituent un thème de recherche stimulant et encore très actif de nos jours.

¹les modes alors excités sont d'autant plus élevés que la coque est mince (la longueur d'onde augmente avec l'épaisseur).

Les progrès constants de la *physique non-linéaire* ont permis de développer des modèles et des outils appropriés à l'étude de ces phénomènes de morphogénèse.

Dans de nombreuses applications pratiques, et en particulier dans des contextes biologiques, l'élasticité est couplée à la croissance (volumique ou superficielle) du matériau. Ainsi, pour les tissus vivants, lorsque les taux de croissance de portions distinctes sont incompatibles (Skalak *et al.* [104]), le maintien de l'intégrité globale du tissu génère des *contraintes résiduelles* (qui subsistent après l'arrêt du processus de croissance). L'observation de telles contraintes est relativement ancienne, en particulier au cours du développement des tissus végétaux (DeVries et Sachs, 1875). Expérimentalement, ces contraintes résiduelles se manifestent lorsque l'on sectionne le tissu : les morceaux ainsi séparés se déforment pour relâcher les forces internes². Par ailleurs, de nombreux problèmes, intéressants quant à leur application à des systèmes biologiques, font intervenir un corps solide dont la croissance volumique produit, par contact, des contraintes sur un milieu élastique. La lutte contre le cancer étant devenue une des préoccupations majeures en matière de santé publique, cet intérêt est tout particulier dans le cas de la croissance des tumeurs solides. Les premiers modèles mathématiques datent du début du XX^{ème} siècle et leur amélioration est d'autant plus indispensable que les données cliniques ne permettent pas toujours de distinguer entre les divers mécanismes qui interviennent au cours du développement des tumeurs (Araujo et McElwain [3]). D'un point de vue biomécanique, un des enjeux principaux est de décrire les effets des contraintes exercées par les tissus voisins de la tumeur en réponse à sa croissance (Chen *et al.* [19]).

Cette partie porte sur l'étude expérimentale et théorique des motifs de flambage qui résultent de contraintes résiduelles liées à la présence de croissance différentielle. De telles contraintes peuvent être produites en utilisant des matériaux ayant des propriétés de dilatation thermique différentes. Ainsi, certains films minces, déposés à chaud (par évaporation) sur un substrat solide (dont le coefficient de dilatation thermique est plus grand) se déstabilisent (se délaminent³) à froid pour donner des motifs en «fil de téléphone» (Gioia et Ortiz [34]). Que se passe-t-il si le substrat est lui aussi déformable ? Et si le décollement du film devient impossible ? Ce sont de telles questions que nous souhaitons étudier ici.

Les études des instabilités de surface d'objets minces posés sur un film liquide visqueux (e.g. Hosoi *et al.* [44]), ou encore sur un substrat visco-élastique (e.g. Huang [45]) sont très nombreuses. Pour de tels systèmes dissipatifs, les propriétés dynamiques, de relaxation, sont importantes. Cette remarque est aussi vraie pour les matériaux poro-élastiques (Skotheim *et al.* [105]). Les instabilités de la surface d'un gel en expansion (uniforme) dont l'une des faces est liée chimiquement à un substrat solide ont été très étudiées dans la littérature [110, 107] (FIG 1.1). La nature singulière de tels motifs (qui présentent des points de rebroussement)

²c'est ce qui se produit, par exemple, pour une plaie sur la peau.

³en se décollant du substrat (voir le chapitre 8 du mémoire de thèse de B. Audoly [4]).

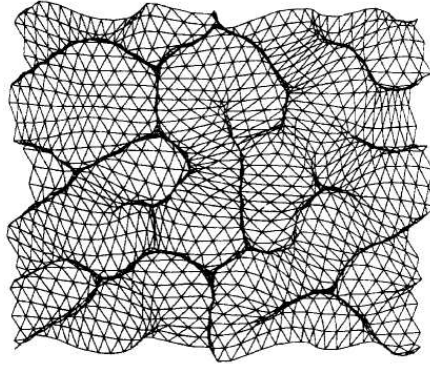
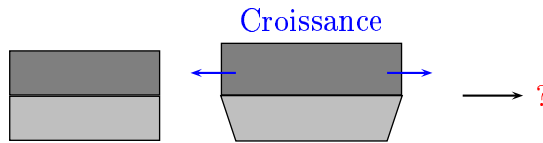


FIG. 1.1 – Simulation d'un gel tridimensionnel en expansion (Suematsu *et al.* [107]).

a elle aussi été l'objet de nombreux travaux. En particulier, Tanaka et Sigehuzi [109] ont étudié expérimentalement la dynamique de formation/disparition des plis dans une géométrie confinée ; Hwa et Kardar [46] ont proposé un modèle numérique simple reproduisant les structures observées ainsi que les propriétés de leur évolution. Notre objectif est d'étudier des instabilités élastiques comparables, induites par le gonflement, dans le cas plus général où le substrat est lui-même un gel (non sujet au gonflement). Pour être plus précis, notre système est une bicouche de gels dont les propriétés élastiques et les propriétés de croissance diffèrent :



Tout comme Tanaka [109], nous nous intéressons aux déformations transverses (perpendiculaires au substrat) en confinant les gels entre deux plaques de verre. Si l'on se réfère à la figure 1.2, il s'agit alors d'observer une tranche d'un tel système tridimensionnel. Du point de vue théorique, nous proposons un modèle simple permettant de reproduire aussi bien qualitativement que quantitativement les aspects marquants des motifs observés. Enfin, de façon analogue à certains modèles introduits, entre autres, pour décrire les motifs de fractures provoquées par le séchage d'une couche mince (e.g. Kitsunzaki [50]), nous modélisons l'élasticité du substrat en le remplaçant par un lit de ressort.

1.2 L'expérience

Pour réaliser des expériences d'élasticité avec de la croissance différentielle au laboratoire, les gels de polyacrilamides présentent de nombreux avantages,



FIG. 1.2 – Vue de dessus de la surface supérieure d'un gel en expansion dans un b cher (géométrie cylindrique). Photo T. Mora [74]. On remarquera que (presque toutes) les crêtes se rejoignent par groupe de trois. Ces structures peuvent être proches de motifs quasi-hexagonaux déjà observés avec certains gels [59].

surtout lorsque l'on se focalise sur l'aspect mécanique des instabilités associées à ce contraste en mettant de côté la physiologie. La croissance correspond au gonflement du gel induit par l'absorption d'eau.

1.2.1 Les gels

Toutes les expériences que nous avons menées ont dans un premier temps consisté en la préparation d'une bicouche de gel aqueux. Les deux couches doivent se distinguer du point de vue de la croissance et des modules élastiques. Ces deux couches sont synthétisées à partir de solutions commerciales (toutes prêtes) de polyacrilamide contenant des copolymères d'acrylamide bifonctionnels (AA) boucl es à elles même par des molécules t trafonctionnelles (BISAA). Nous disposons de deux solutions, concentrée à 40%, et dont le mélange BISAA/AA avait pour proportion respectivement de 1 : 19 et 1 : 37,5. La réaction de gélification s'initialise grâce à l'utilisation de persulfate d'ammonium ; elle nécessite aussi un catalyseur dont le nom technique est N, N', N', N' -t tram thyl nediamine et plus simplement désigné par le sigle TEMED. Le mélange solution BISAA/AA, persulfate d'ammonium (PA) et TEMED conduit à la formation d'un gel transparent qui jouera le rôle de substrat dans le dispositif que nous présentons dans la section suivante.

Pour obtenir un gel susceptible de présenter un changement de volume important, on ajoute de l'acrylate de sodium (SA) qui confère au gel le caractère ionique nécessaire au gonflement. La préparation présentée ici est celle qui a été suivie dans la plupart des travaux sur l'expansion de gels ioniques [59, 74, 75]. Dans le tableau (1.1), nous détaillons les proportions de réactifs pour les deux types de gels employés.

Le module élastique des gels ainsi préparés augmente avec la proportion relative de molécules BISAA/AA. Afin de les évaluer quantitativement, nous avons mesuré l'allongement d'une bande de gel à laquelle on attache une masse. Les mesures donnent approximativement un module d'Young de $4.6 \cdot 10^4$ Pa pour le gel dur (  1 : 19) et $5 \cdot 10^3$ Pa pour le gel mou (  1 : 37,5). Précisons que la valeur

	BISAA/AA	concentration	[SA]
Gel dur (gonflant)	1 : 19	1202	229
Gel mou (substrat)	1 : 37,5	720	0

TAB. 1.1 – La recette pour les gels. Les concentrations sont données en mmol.L^{-1}

précédente pour le gel dur concerne l'état avant gonflement ; après le gonflement, on obtient un module élastique plus faible $1.7 \cdot 10^4 \text{ Pa}$.

1.2.2 Le montage

Le montage doit permettre d'observer les structures unidimensionnelles qui résultent de la croissance d'un gel confiné. En l'absence de confinement, l'expansion du gel élastique est un processus isotrope. Nous voulons nous placer ici dans des circonstances où la croissance n'est possible que dans une direction.

Le système est composé d'une cellule formée par deux plaques de verre⁴ (de dimensions typiques $12 \times 5 \text{ cm}^2$) en regard et séparées par un joint en caoutchouc en forme de U et de 1 mm d'épaisseur. Ce dispositif est identique à celui mis en place notamment par [109] ; les déformations hors du plan (perpendiculaires aux plaques de verre) sont impossibles. Mais, contrairement au protocole classique pour ce type d'expériences, nous n'avons pas utilisé de film *Gel Bond* permettant de greffer le gel au fond de la cellule (liaison covalente). Toutefois, nous n'avons pas constaté de conséquence au niveau des observations.

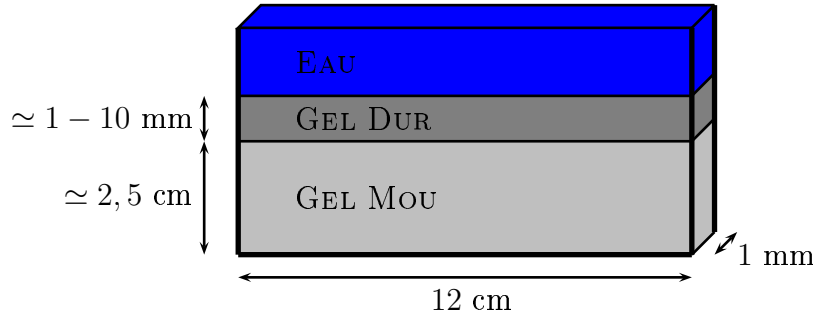


FIG. 1.3 – La bicouche gel dur sur gel mou.

Une fois la cellule dûment mise en place, on réalise la préparation successive des deux couches de gels. La deuxième couche, plus rigide, est “posée” après gélification de la première (de l'ordre de la dizaine de secondes, un peu plus si le gel est synthétisé à basse température) qui joue le rôle de substrat (FIG. 1.3). On fixe son épaisseur en introduisant plus ou moins de gel (typiquement entre

⁴Les surfaces sont convenablement nettoyées, avant utilisation, grâce à un traitement à l'alcool à brûler puis à l'acétone.

0,2 et 1 mL). Pour que les effets de taille finie liés aux dimensions de la cellule ne soient pas trop importants, il faut veiller à ce que le substrat soit notablement plus épais que la couche dure. Enfin, le volume restant de la cellule est rempli avec de l'eau ; c'est la diffusion de l'eau dans la couche de gel ionique qui induit le gonflement progressif de cette dernière.

1.2.3 Observations

Dès que la couche supérieure de gel est mise en contact avec de l'eau, son interface présente des inhomogénéités de très petite taille. Il est bien connu que la croissance d'un objet élastique limitée par un champ de diffusion ne se produit pas de manière uniforme [109, 110] et l'on s'attend à ce que la taille caractéristique de ces motifs augmente proportionnellement à la profondeur de pénétration de l'eau dans le gel (c'est la seule longueur pertinente tant que celle-ci reste inférieure à l'épaisseur de la couche), c'est-à-dire à la racine carrée du temps. Si l'on examine un peu plus précisément la dynamique de ce réajustement progressif de l'échelle de longueur (voir FIG 1.4), on observe qu'il a lieu de façon discontinue : une des petites structures⁵ est "sacrifiée" sur une échelle de temps beaucoup plus courte que l'échelle du gonflement au profit des structures voisines qui s'agrandissent en redistribuant de proche en proche la longueur gagnée localement. Sur le diagramme spatio-temporel FIG. 1.5, on peut en effet constater des (petits) déplacements des points de rebroussement, ce qui est en désaccord avec les observations de Tanaka *et al.* [109] qui indiquent que les plis ne se déplacent pas le long de l'interface. Toutefois, c'est bien sur le mécanisme d'apparition/disparition des singularités que repose l'essentiel de la dynamique d'ajustement de la longueur d'onde des motifs.

Au bout d'un temps suffisamment long (plusieurs jours si la couche gonflante est très épaisse, e.g. de l'ordre du centimètre), la couche de gel dur est entièrement imprégnée par l'eau et un état d'équilibre est atteint par le système. On observe alors des motifs stationnaires, remarquablement réguliers et périodiques. En particulier, l'interface gel dur/eau se présente sous la forme d'une succession d'arches connectées entre-elles par un réseau de points de rebroussement⁶, lieux de focalisation de l'énergie élastique (FIG. 1.6, 1.7). L'interface gel dur/gel mou ne présente pas, quant à elle, de telles singularités. La cause de cette dissymétrie est évidemment liée à la nature distincte de l'interaction entre les différents milieux constituant notre système. En effet, contrairement à ce qui se passe à l'interface gel/gel où les deux couches sont chimiquement solidaires, l'eau n'exerce pas de cisaillement sur le gel avec lequel elle est en contact. Dans la suite, nous passons à une analyse quantitative des motifs observés.

⁵une question intéressante est de se demander quel critère sélectionne la structure qui est éliminée.

⁶qui sont aussi présents pour des confinements ou des géométries différentes, par exemple à deux dimensions.



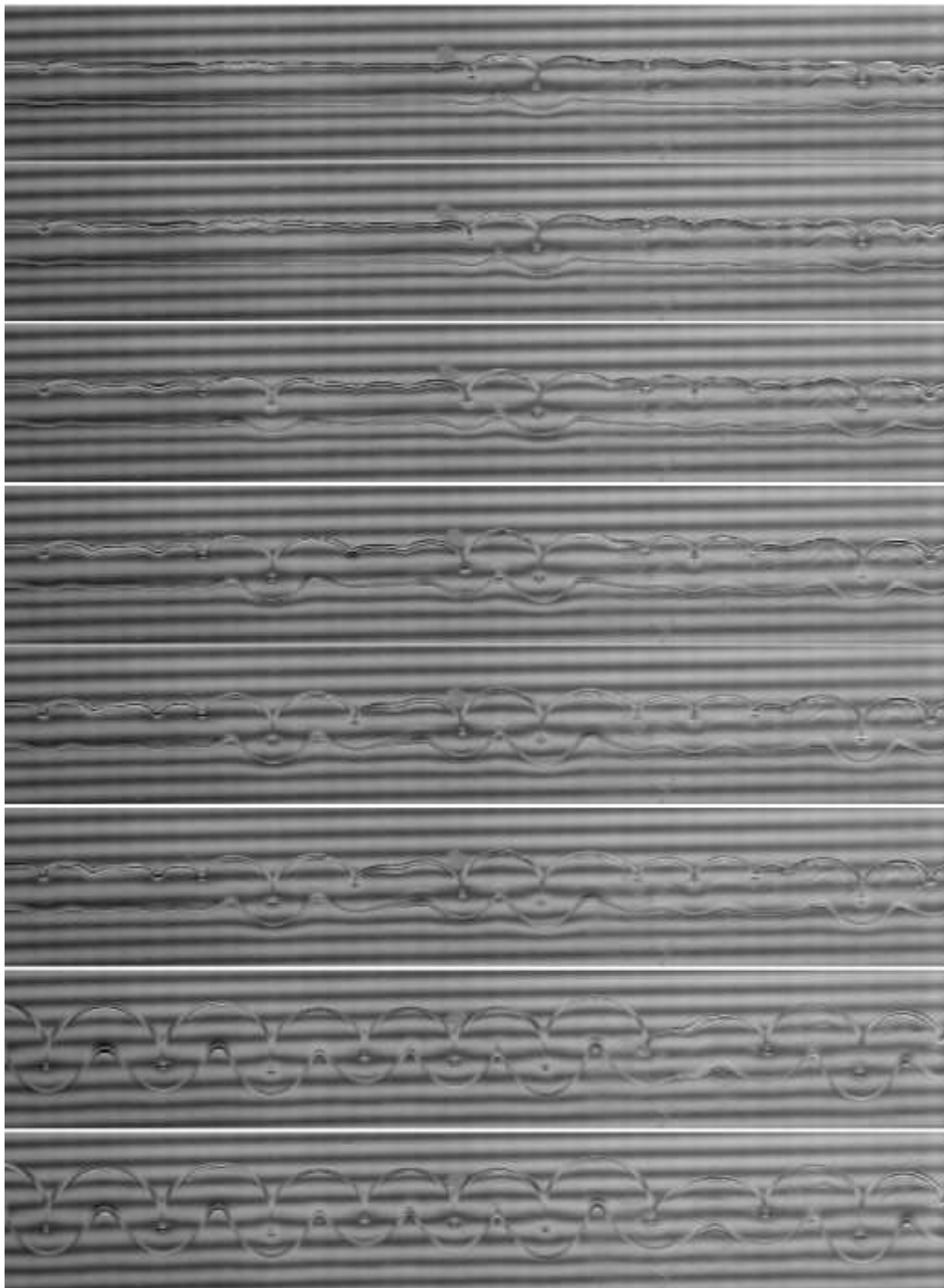


FIG. 1.4 – Dynamique du gonflement. La durée entre la première et la dernière image est de 15h (l'intervalle de temps entre deux images successives n'est pas constant ; il est plus grand pour les dernières images).

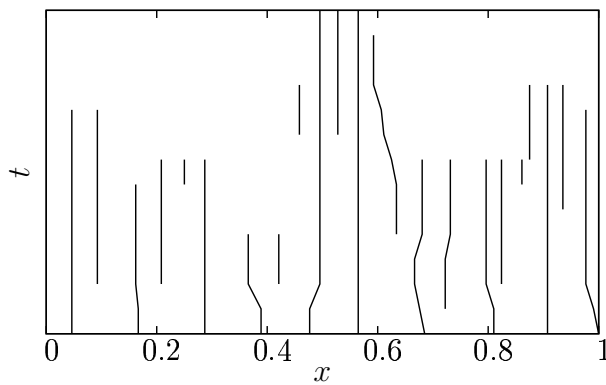


FIG. 1.5 – Position des plis en fonction du temps. Les données proviennent de la figure 1.4. L'échelle de temps est arbitraire ; il augmente du haut vers le bas. On remarque que la majorité des plis qui subsistent jusqu'à l'état d'équilibre apparaissent relativement tôt dans le processus de gonflement.

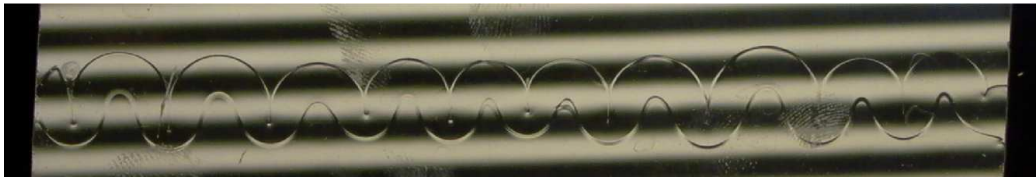


FIG. 1.6 – Photo de face des deux couches de gel à l'équilibre. La grille de bandes noires et blanches placée derrière la cellule permet d'observer les interfaces en utilisant la diffusion de la lumière. Rappelons que les deux gels ont pratiquement le même indice que l'eau.

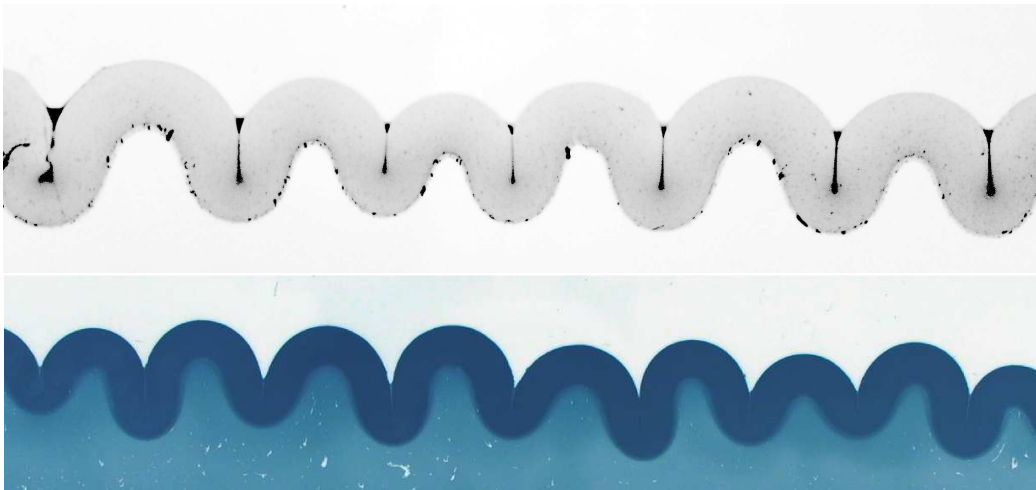


FIG. 1.7 – Utilisation d'encre pour la visualisation des motifs. La photo du dessus est prise avec un gel dur mélangé avec une encre noire. A l'inverse, la photo du dessous est prise avec un substrat et de l'eau contenant de l'encre (les couleurs ont été inversées ; la couche de gel bleue foncé est transparente).

1.3 Longueur d'onde des motifs ; dépendance avec l'épaisseur

On vient de voir que les deux interfaces du système se distinguent l'une de l'autre : seule l'interface entre le gel supérieur et l'eau présente des points de rebroussement. Toutefois, les motifs d'équilibre sont périodiques et peuvent être caractérisés par une unique longueur d'onde λ . Étant donné que, tant que la largeur et la profondeur de la cellule sont suffisamment grandes, la seule longueur caractéristique du système est l'épaisseur h de la couche dure, il est raisonnable de s'attendre à une dépendance linéaire de λ par rapport à h (à propriétés mécaniques données).

1.3.1 Longueur d'onde de flambage minimale d'une plaque sur une fondation élastique

Ce type de comportement est prédit théoriquement (relation $\lambda \propto h$) par des modèles de plaque élastique reposant sur une fondation élastique (voir p 39, de la Réf [55] pour le cas du demi-espace). Considérons une plaque élastique de module de flexion $D = \frac{Eh^3}{12(1-\nu^2)}$ dont on notera la flèche (le déplacement hors du plan (x, y) contenant la plaque au repos) ζ (FIG. 1.8). La description la plus simple de l'élasticité de la fondation consiste à l'assimiler à une distribution continue de ressorts de sorte que la contrainte normale à la surface de la plaque soit proportionnelle à la flèche : $\sigma_n = -k\zeta$ où k est une constante positive. On suppose que la plaque est soumise à une compression uniforme dans la direction x : $\sigma_{xx} = -\sigma_0 < 0$. Il s'agit ici d'évaluer le taux de compression critique σ_c correspondant au flambage de la plaque et la longueur d'onde λ_c du premier mode instable.

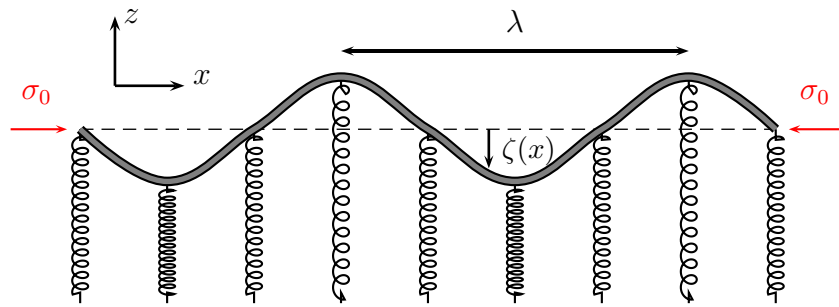


FIG. 1.8 – Flambage d'une plaque élastique sur un lit de ressorts soumise à une compression uniforme σ_0 .

En l'absence de contraintes dans la direction y , on s'attend à ce que la surface neutre de la plaque soit cylindrique. L'équation d'équilibre de la plaque est alors

(cf. [55])

$$D \frac{d^4}{dx^4} \zeta + h\sigma_0 \frac{d^2}{dx^2} \zeta = -k\zeta$$

L'existence de solutions sinusoïdales $\zeta = A \cos(\frac{2\pi}{\lambda}x)$ requiert que la relation

$$h\sigma_0 = D \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 + k \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^{-2}$$

soit satisfaite. On en déduit la longueur d'onde $\lambda_c = 2\pi(\frac{D}{k})^{1/4}$ et le taux de compression $\sigma_c = 2h^{-1}\sqrt{kD}$ pour le flambage minimal. De telles descriptions ont été appliquées à la morphogénèse des plantes par Steele [106] qui propose ainsi une explication mécanique pour certaines propriétés spatiales de fleurs. Le calcul de la constante de raideur k associé à la fondation⁷ permet de montrer que

$$\lambda_c = 2\pi \left(\frac{3D}{2E_H}\right)^{1/3} = 2\pi \left(\frac{E}{6E_H}\right)^{1/3} h \quad (1.1)$$

où E_H est le module élastique du demi-espace. On s'attend donc à ce que la longueur d'onde augmente linéairement avec l'épaisseur de la couche de gel supérieure (tant que l'épaisseur du substrat est suffisamment grande).

1.3.2 Résultats expérimentaux

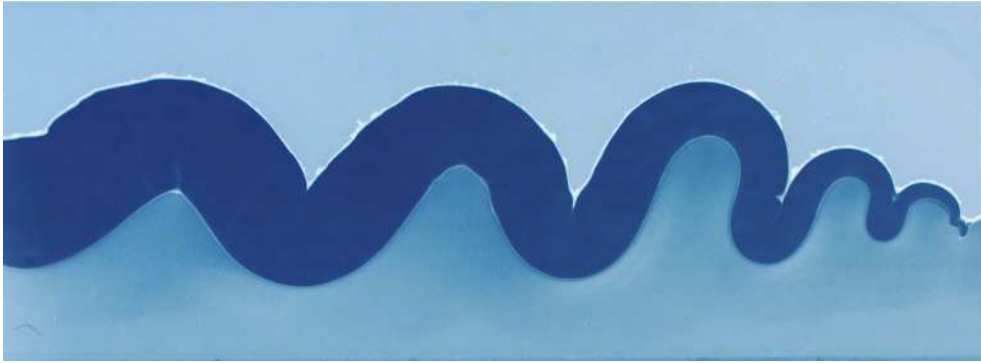


FIG. 1.9 – Couche de gel préparée avec un gradient d'épaisseur de la couche de gel dur. Les couleurs ont été inversées.

Epaisseur

Qu'observe-t-on dans le cadre de nos expériences ? La figure 1.10 regroupe nos mesures expérimentales de la longueur d'onde en fonction de l'épaisseur. Pour chaque point représenté, nous avons mesuré la largeur et l'épaisseur de chacune

⁷lorsque la fondation est un matériau élastique limité par un plan, k est une fonction du module élastique de la fondation et de la longueur d'onde de la déformation, cf §1.4.

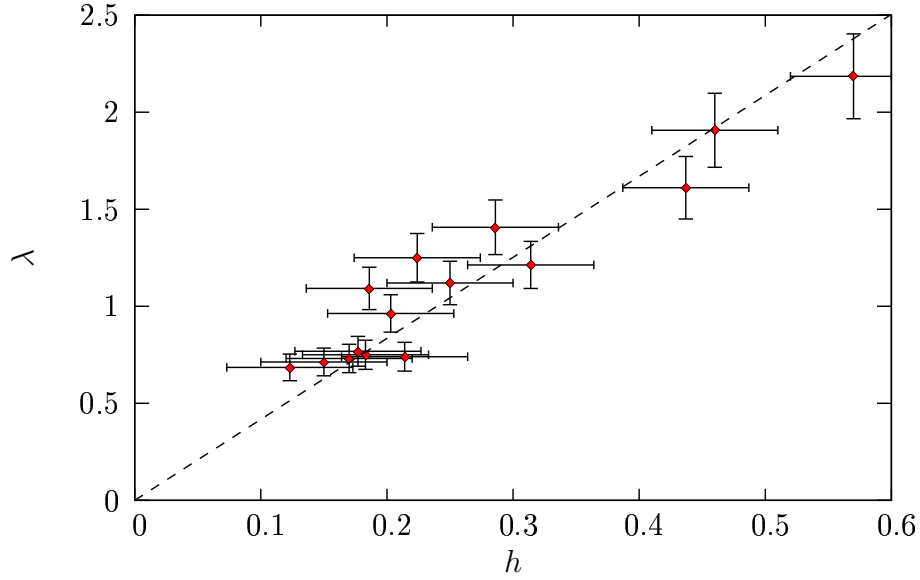


FIG. 1.10 – Longueur d’onde des motifs en fonction de l’épaisseur (après gonflement). L’unité est le cm. Les barres d’erreur horizontales correspondent aux erreurs de mesure ($\simeq 1\text{mm}$) sur h ; les barres verticales correspondent aux fluctuations des longueurs d’onde pour un état d’équilibre donné (de l’ordre de 10%). La droite en pointillés est un ajustement linéaire d’équation $\lambda = 4.25 h$.

des arches de l’échantillon ce qui nous permet d’obtenir des quantités moyennes (l’ordre de grandeur des fluctuations relatives est typiquement de 10%). Bien que le substrat ne soit jamais très épais et compte tenu des barres d’erreurs, on constate que la relation linéaire fournit une très bonne description de nos observations. Le préfacteur de 4,25 correspond à l’ordre de grandeur attendu.

Propriétés élastiques

En modifiant les proportions AA/BISAA (voir paragraphe 1.2.1), nous avons aussi réalisé des expériences en préparant des gels de modules élastiques différents (tel que le rapport $E_{\text{dur}}/E_{\text{mou}}$ soit plus faible). Toutefois, nous ne disposons pas de réactifs nous permettant de changer ces modules de manière importante et les longueurs d’onde obtenues n’étaient pas significativement différentes. Cette observation est en accord avec la prédiction théorique du seuil (1.1) qui indique que la dépendance vis-à-vis des modules élastiques est faible.

1.4 Modèle de tige sur fondation élastique

La présence de singularités à la surface libre de corps élastiques en expansion a été constatée dans de nombreux travaux aussi bien expérimentaux que théoriques. Dans cette section, nous laisserons de côté l'aspect dynamique pour s'intéresser, à l'aide d'un modèle simple, aux structures d'équilibre.

1.4.1 Présentation

En toute généralité, la description complète du système doit permettre de déterminer l'état des deux interfaces (X, Y) et (x, y) (FIG. 1.11) du système. L'énergie des couches de gel est alors fonction des déplacements au sein de leur épaisseur respective. Pour simplifier, nous supposons dans ce qui suit que l'épaisseur de

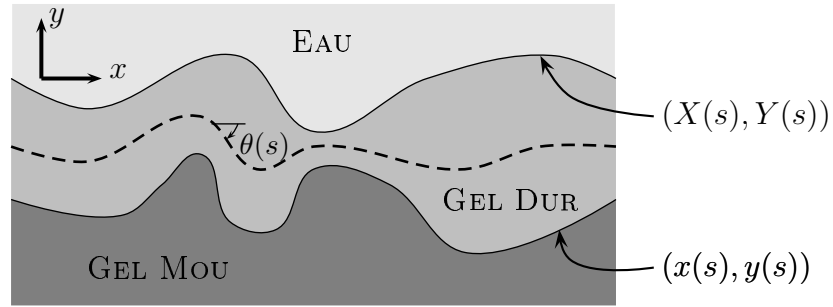


FIG. 1.11 – Géométrie de la bicouche de gel. L'interface entre le gel dur et l'eau (resp. entre le gel mou et le gel dur) est décrite par le couple $(X(s), Y(s))$ (resp. $(x(s), y(s))$). La ligne en pointillés représente la ligne médiane de la couche supérieure.

la couche supérieure de gel est suffisamment petite de sorte que la description de son état se ramène à celle de sa ligne neutre (ou encore médiane). De cette façon, l'élasticité de cette couche de gel dur coïncide avec celle d'une plaque mince. De plus, étant donné le confinement imposé par la cellule en verre, les déplacements ne sont possibles que dans une direction, ce qui nous permet de traiter les degrés de liberté de la plaque comme ceux d'une tige, au travers d'une énergie de courbure (fonction de $\theta(s)$).

Dans le régime linéaire, l'énergie du substrat ne dépend que de la configuration de l'interface (x, y) et pas (explicitement) du champ des déplacements dans toute l'épaisseur. En considérant la limite où le substrat occupe un demi-espace, on sait (Green [37]) que l'intensité des forces de rappel (dans le plan et hors du plan) associées à une déformation sinusoïdale dépend de la longueur d'onde λ :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{yy} \\ \sigma_{yx} \end{pmatrix} = \frac{4\pi E}{3\lambda} \begin{pmatrix} y \\ x \end{pmatrix}$$

où σ est le tenseur des contraintes à l'interface et E le module élastique du gel mou. Pour une déformation quelconque, on devrait donc en toute rigueur considérer le spectre de Fourier (suivant x) de tous les champs. Nous supposons dans la suite qu'un seul mode (de longueur d'onde λ) est sélectionné, ce qui nous conduira à introduire un module élastique effectif $E_{eff} = \frac{4\pi E}{3\lambda}$.

Finalement, nous prendrons pour énergie \mathcal{E}_λ du système

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_\lambda/\delta = & \frac{1}{2}D \int_0^L \left(\frac{d\theta}{ds} \right)^2 ds + \frac{1}{2} \frac{4\pi E}{3\lambda} \int_0^L (x(s) - x(L)s/L)^2 ds \\ & + \frac{1}{2} \frac{4\pi E}{3\lambda} \int_0^L y(s)^2 ds + \mu(x(L) - x(0) - \alpha L)^2 \end{aligned} \quad (1.2)$$

δ désignant la profondeur de la bande de gel ($= 1$ mm), $D = \frac{E_{dur}h^3}{12(1-\nu^2)}$ son module de flexion (E_{dur} est le module élastique, ν le coefficient de Poisson⁸) ; on suppose que dans l'état non déformé, $x(s) = s$ et $y(s) = 0$ ($X(s) = s$ et $Y(s) = h$). Le premier terme correspond à l'énergie de courbure de la ligne neutre associée au gel dur. Les deux contributions suivantes représentent l'énergie du substrat déformé. Le dernier terme modélise le gonflement de la couche supérieure de gel. En fait, au lieu d'augmenter la longueur du gel dur, nous avons choisi de diminuer l'échelle de longueur du substrat : μ peut être alors interprété comme un multiplicateur de Lagrange et α comme l'inverse du taux de gonflement (qui joue ici le rôle de paramètre de contrôle). Dans l'état initial α vaut 1 ; la croissance du matériau correspond à $\alpha < 1$.

Le modèle que nous venons de présenter est linéaire. Il est bien évident que souhaitant reproduire des motifs qui présentent des singularités, certains effets non-linéaires doivent être pris en compte. Ces plis correspondent à des régions étendues du gel qui se trouvent en contact (Onuki [79]). Physiquement, ces régions ne peuvent se traverser, c'est pour cela que nous interdisons les auto-intersections de la surface supérieure⁹ (en contact avec l'eau) du gel dur ($(X(s), Y(s)) \neq (X(s'), Y(s'))$ dès que $s \neq s'$).

1.4.2 Discrétisation ; traitement numérique

Afin d'obtenir les configurations d'équilibre associées à (1.2), nous utilisons des méthodes numériques de minimisation à plusieurs variables (cf. Numerical recipes [89]). Nous supposons, pour simplifier, que l'épaisseur du gel varie peu lors du gonflement et que la ligne neutre coïncide avec la courbe passant par les points équidistants aux deux interfaces. Plus précisément, pour évaluer numériquement

⁸on ne considérera que des gels incompressibles et l'on prendra donc $\nu = 0,5$ dans toutes les applications numériques.

⁹nous verrons dans la suite que cela n'est pas nécessaire pour l'interface entre les deux gels qui est sujette aux cisaillements du substrat.

l'énergie d'une configuration, nous reconstruisons les deux interfaces en partant de la ligne neutre discrétisée en N segments (FIG 1.12).

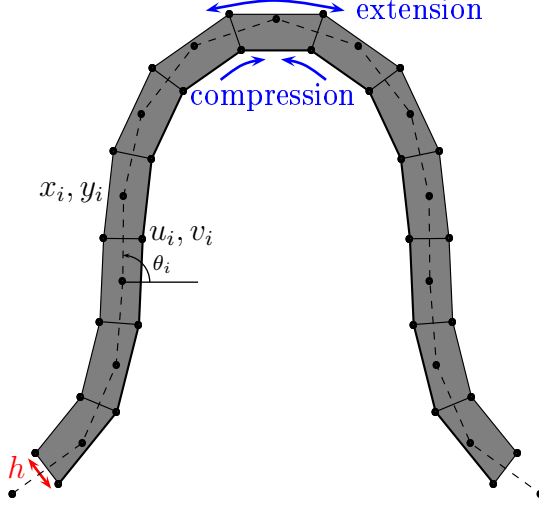


FIG. 1.12 – Discretisation de la couche supérieure de gel. La ligne neutre $(x_i, y_i)_{1 \leq i \leq N}$ est représentée en pointillés. Pour chaque segment de cette ligne, on construit un point de l'interface gel dur/eau et un point de l'interface gel dur/gel mou; ils sont placés de part et d'autre sur la médiatrice d'un segment de la ligne neutre à une distance $h/2$. On notera $(u_i, v_i)_{1 \leq i \leq N-1}$ les coordonnées des points de l'interface inférieure et θ_i l'angle entre l'axe x et le segment joignant (x_{i-1}, y_{i-1}) à (x_i, y_i) .

La forme discrétisée de l'énergie (1.2) est alors

$$\mathcal{E}_\lambda/\delta = \frac{1}{2} \frac{DN}{L} \sum_{i=1}^N (\theta_{i+1} - \theta_i)^2 + \frac{1}{2} \frac{4\pi E L^3}{3\lambda N} \sum_{i=1}^N \left\{ (u_i - \frac{i-1}{N-1} x_N)^2 + v_i^2 \right\} + \mu (x_N - x_1 - \alpha)^2 \quad (1.3)$$

où l'on a effectué une homothétie sur les coordonnées de sorte que la longueur de la ligne neutre soit 1. Les configurations cherchées doivent être telle que la surface supérieure du gel (en contact avec l'eau dans l'expérience) soit auto-évitante.

Une fois les paramètres physiques fixés, la procédure de minimisation que nous avons suivie est la suivante :

- 1 - pour initialiser le système, nous partons de la situation rectiligne à laquelle on superpose un léger bruit.
- 3 - on incrémente la croissance en diminuant la valeur de α : $\alpha \rightarrow \alpha - \delta\alpha$.
- 4 - on minimise l'énergie (1.3).
- 5 - on réalise à nouveau l'étape 3. Ce processus itératif est poursuivi jusqu'à ce que le taux de croissance ait atteint une valeur donnée à l'avance.

Les minimisations ont été réalisées à l'aide de l'algorithme de Powell (N. R.). Afin de travailler avec une discrétisation uniforme (chaque segment de la ligne neutre ayant la longueur $1/N$), nous avons choisi comme degrés de liberté du système les variables angulaires $\theta_i \in]-\pi, +\pi[$ ($i = 1, \dots, N$)¹⁰. Par ailleurs, l'algorithme de Powell procède par minimisations successives suivant un ensemble

¹⁰l'algorithme de Powell étant conçu pour des minimisations sans contrainte dans \mathbb{R}^N , les degrés de liberté effectivement manipulés lors de la minimisation sont les variables $q_i = \tan(\frac{\theta_i}{2}) \in]-\infty, +\infty[$.

de directions. Ces directions sont regroupées dans une matrice \mathcal{M} qui est usuellement initialisée comme la matrice identité ; elles sont mises à jour en cours de calcul en exploitant l'information (localement) gagnée lors des itérations précédentes. Nous avons constaté une nette dissymétrie des configurations obtenues en adoptant le choix la matrice identité comme ensemble de directions initiales. Pour remédier à ce problème, nous avons réalisé à chaque initialisation de \mathcal{M} une permutation aléatoire de la matrice identité. Pour interdire les auto-intersections, nous avons construit une routine capable de les détecter (voir chapitre suivant et annexe A) ; dans le cas où la détection est positive, nous considérons que l'énergie du système devient infinie (i.e. nous ajoutons à l'énergie un très grand nombre).

Résultats

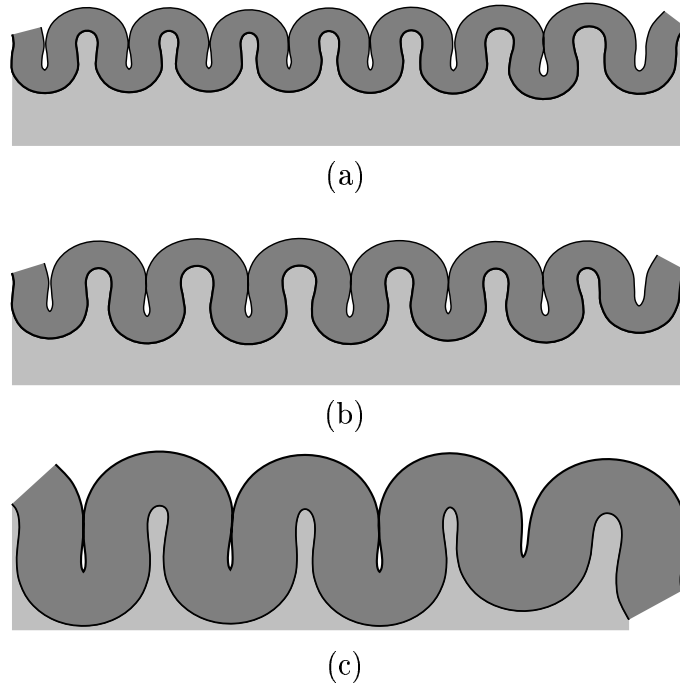


FIG. 1.13 – Configurations d'équilibre ($N = 100, \alpha^{-1} = 2,43$) pour trois épaisseurs différentes. Nous avons pris $L = 10$ cm et (a) $h = 1,7$ mm, (b) $h = 2$ mm, (c) $h = 4$ mm. Les longueurs d'onde valent approximativement (a) $\lambda \simeq 4,6$ mm, (b) $\lambda \simeq 5,9$ mm, (c) $\lambda \simeq 9,2$ mm. Le module élastique du gel dur est $4,6 \cdot 10^4$ Pa ; le module élastique du gel mou est (a) 292 Pa, (b) 375 Pa, (c) 585 Pa (le module élastique effectif vaut $8 \cdot 10^5$ Pa.m⁻¹). Notons que les interfaces ont été lissées et que l'on ne distingue pas la discrétisation.

Pour une valeur de l'épaisseur de la couche de gel supérieure h et des modules élastiques des deux gels E_d et E_{eff} nous avons minimisé l'énergie du système

(1.3). Les figures 1.13 représentent des configurations d'équilibre obtenues pour $N = 100$ et pour un taux de compression $\alpha^{-1} = 2,43$. Qualitativement, nous observons que la structure des motifs observés est bien reproduite par les simulations. Bien que les contributions élastiques à l'énergie (1.2) soient linéaires, la physique du modèle contient les éléments essentiels conduisant à la dissymétrie des interfaces. Il apparaît donc essentiel de tenir compte de l'épaisseur finie de la couche de gel dur et d'appliquer les contraintes exercées par le substrat sur l'interface inférieure¹¹. Le cisaillement à l'interface gel/gel s'oppose à la formation d'arches trop étroites dans le substrat et l'interface gel/eau occupe le plus d'espace possible jusqu'à ce que les structures en regard se trouvent en contact (dès lors, la prise en compte des auto-intersections s'avère indispensable). Précisons que contrairement aux expériences, les points de rebroussement n'apparaissent que pour des taux de gonflement suffisants et pas dès le démarrage du processus de croissance (cf. FIG. 1.4) ; rappelons toutefois que les états transitoires de l'expérience font intervenir une physique que nous n'avons pas incluse au présent modèle.

Nous nous intéressons maintenant à la dépendance de la longueur d'onde des motifs par rapport à l'épaisseur de gel dur. Afin de comparer avec la relation donnant la longueur d'onde de la déformation sinusoïdale d'une plaque posée sur un demi-espace élastique, nous avons représenté sur la figure 1.14 la quantité $(\frac{E_m}{E_d})^{1/3}\lambda$ en fonction de l'épaisseur. Nous avons noté plus haut que le module effectif E_{eff} est fonction de la longueur d'onde ; les points de la figure ayant été obtenus à E_{eff} constant, ils caractérisent des substrats dont les modules élastiques diffèrent entre eux (voir légende FIG 1.13). Tout d'abord, nous remarquons que $(\frac{E_m}{E_d})^{1/3}\lambda$ augmente proportionnellement à l'épaisseur (jusqu'à $h = 4,5$ mm). De plus, le facteur de proportionnalité est du même ordre que la valeur attendue dans le cas de la plaque sur un demi-espace (le préfacteur vaut alors $2\pi/9^{1/3} \simeq 3.02$, cf [106]).

1.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons illustré la relation très étroite entre instabilités élastiques et croissance. Ainsi, nous avons vu que l'existence de taux de croissance incompatibles est un mécanisme suffisant pour provoquer le flambage sur le bord d'une structure élastique. Plus généralement, toute modification de la métrique d'un objet élastique est susceptible de produire des motifs de flambage. C'est dans ce cadre que les structures auto-similaires observées par exemple sur le bord d'une feuille de plastique déchirée ont été expliquées de manière satisfaisantes par Audoly et Boudaoud [5]. D'autre part, le caractère très général de ce

¹¹bien entendu, si les forces de rappel du substrat sont appliquées sur la ligne neutre, les interfaces sont de forme identiques (symétrie haut/bas).

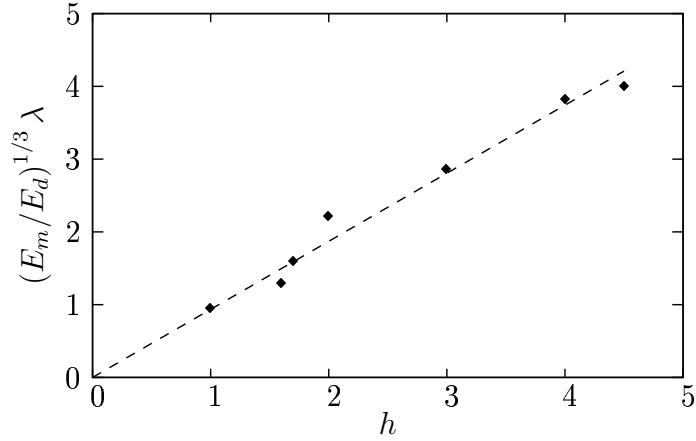
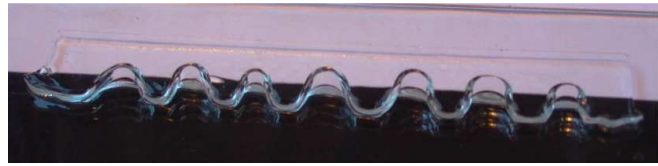


FIG. 1.14 – Longueur d’onde multipliée par $(\frac{E_m}{E_d})^{1/3}$ en fonction de l’épaisseur de la couche de gel dur par minimisation numérique de (1.3). L’unité est le mm pour les abscisses comme pour les ordonnées. La droite est un ajustement linéaire dont la pente vaut 0.93.

mécanisme permet de spéculer sur l’importance de l’information génétique sur la morphogénèse chez certains tissus végétaux (Sharon *et al.* [103]).

Grâce à des expériences simples et bien reproductibles, nous avons étudié qualitativement puis quantitativement les motifs résultant de la croissance différentielle de gels élastiques confinés. Le processus de gonflement associé à la diffusion de l’eau est réversible : en l’absence d’eau, le système regagne son état initial. De même, comme on le voit sur la figure 1.15, les singularités observées à la surface libre du gel dur (FIGS 1.6 et 1.7) ne présentent pas un caractère irréversible ; elles sont absentes dès que le flambage hors du plan devient possible. Nos mesures montrent que la longueur d’onde des motifs obtenus augmente

FIG. 1.15 – Gel libéré du confinement après le gonflement : les points de rebroussement n’ont pas marqué de façon irréversible l’intégrité du gel.



proportionnellement à l’épaisseur de la couche de gel dur. La valeur numérique du facteur de proportionnalité est en bon accord avec celle prévue théoriquement pour une plaque sur un demi-espace élastique. Nous avons observé que cette dépendance linéaire reste valable lorsque l’épaisseur de la couche supérieure est du même ordre de grandeur que celle du substrat.

Enfin, en établissant un modèle simple prenant en compte la nature matérielle du gel supérieur ainsi que le gonflement, nous avons reproduit les principales ca-

ractéristiques des motifs observés dans les expériences. Nous avons ainsi montré que la dissymétrie entre les interfaces est liée à l'absence de cisaillement à l'interface gel/eau. Nos résultats indiquent, en première approximation, que les effets non-linéaires ne sont pas décisifs quant aux structures obtenues (sauf au voisinage des singularités). Quantitativement, nous retrouvons une dépendance linéaire de la longueur d'onde avec l'épaisseur ; le coefficient de proportionnalité est en accord raisonnable avec la valeur expérimentale.

Cette étude pourrait être prolongée par une analyse théorique de la dynamique de gonflement des gels qui nécessiterait la description de la diffusion de l'eau dans le matériau comme source pour l'augmentation de l'épaisseur. D'autre part, il serait très intéressant d'attribuer à l'existence de points de rebroussement à la surface libre du gel une explication plus fondamentale, qui traduirait une focalisation de l'énergie (chapitre suivant...).

Chapitre 2

Le papier froissé : Approche unidimensionnelle

Lorsque l'on comprime fortement une feuille de papier, on observe la formation d'un réseau de plis. Quelle est la distribution de la taille de ces plis ? Quelle est la plus petite échelle possible ? Le problème d'élasticité associé à ces questions naturelles est très délicat. Afin de simplifier cette étude, nous adoptons une description unidimensionnelle : on modélise une plaque élastique comme une succession de portions rectangulaires (les plis, reliant deux portions adjacentes, sont alors parallèles entre eux). A chaque configuration d'une telle plaque discrétisée, on attribue une énergie élastique à laquelle on ajoute un champ extérieur représentant le confinement. Des méthodes numériques de minimisation donnent les formes d'équilibre de la plaque, que l'on étudie statistiquement.

2.1 Introduction

Le geste simple et courant qui consiste à froisser une feuille de papier entre ses mains pour obtenir un objet rugueux de forme sphérique met en jeu des phénomènes physiques variés. L'autopsie d'une "boulette de papier" révèle une structure complexe de plis permanents qui traduisent la focalisation de l'énergie élastique.

2.1.1 Théorie des plaques minces

En théorie de l'élasticité, une plaque mince possède deux modes de déformation : la flexion et la traction. Comme la traction est énergétiquement très coûteuse, on peut, dans un premier temps, ne considérer que des transformations de flexion pure ce qui revient à rechercher les surfaces isométriques à un plan satisfaisant les conditions aux limites imposées. Or, M. Ben Amar et Y. Pomeau [2] ont démontré, d'un point de vue mathématique, que, si l'on se donne un chemin

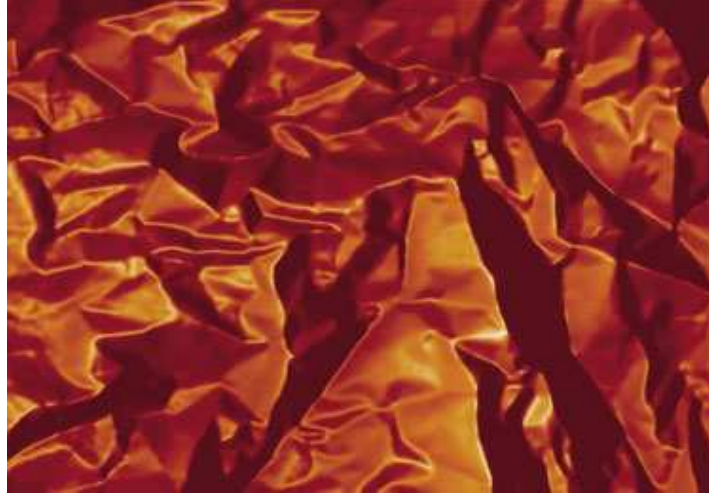


FIG. 2.1 – Topographie d’une feuille de papier froissée (Blair et Kudrolli [9]).

fermé quelconque dans l’espace, il n’existe pas nécessairement une surface développable (isométrique à un plan) s’appuyant sur ce chemin. Par conséquent, pour des conditions aux limites particulières, les déformations de flexion pure (i.e. sans traction) des plaques sont impossibles ; la traction ne doit alors être présente que sur des portions très localisées de la plaque appelées singularités. De nombreux travaux ont été menés pour comprendre quantitativement l’influence de ces singularités, linéiques ou ponctuelles, sur l’énergie des plaques élastiques. Dans le cas où elles sont isolées, des lois d’échelles ont été obtenues. En particulier, pour le pli rectiligne (raccordement entre deux portions planes de la plaque), Lobkovsky [61] a établi, par une analyse de couche limite, que l’essentiel de l’énergie élastique \mathcal{E}_{pli} est confinée dans une région de largeur w (FIG. 2.2) et que l’on a

$$w \sim h^{1/3} L^{2/3} \phi^{-1/3} \quad \text{et} \quad \mathcal{E}_{\text{pli}} \simeq 1,8 \kappa \left(\frac{L}{h}\right)^{1/3} \phi^{7/3} \quad (2.1)$$

où ϕ est la tangente de l’angle diédral φ associé au pli.

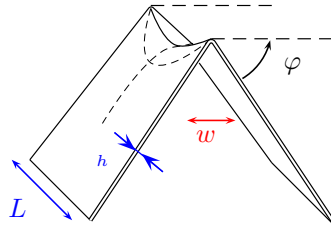


FIG. 2.2 – Un pli isolé. L désigne la longueur du pli, φ l’angle diédral et h l’épaisseur de la plaque.

En ce qui concerne la description des plaques à singularités multiples et en interaction peu de résultats généraux ont été dégagés. Les résultats intéressants proviennent en particulier de travaux expérimentaux et numériques. Ainsi, Boudaoud et *al.* [13] ont étudié les singularités qui apparaissent dans une plaque

élastique initialement courbée dans une direction et contrainte ponctuellement. Les bifurcations successives observées sont bien comprises à l'aide d'arguments géométriques. Lobkovsky et Witten [62] ont examiné l'influence des interactions entre plis sur l'énergie élastique totale d'une feuille froissée. Plouraboué et Roux [87] ont étudié, d'un point de vue plus statistique, les propriétés d'auto-affinité et de rugosité de feuilles de papier dépliées après avoir été froissées. Plus récemment, Blair *et al.* [9] ont réalisé des mesures directes de la taille des plis. Avant de décrire notre approche, nous rappelons rapidement les équations de *Föppl-von Kàrmàn* qui décrivent les déformations des plaques minces, nous en discutons les limitations.

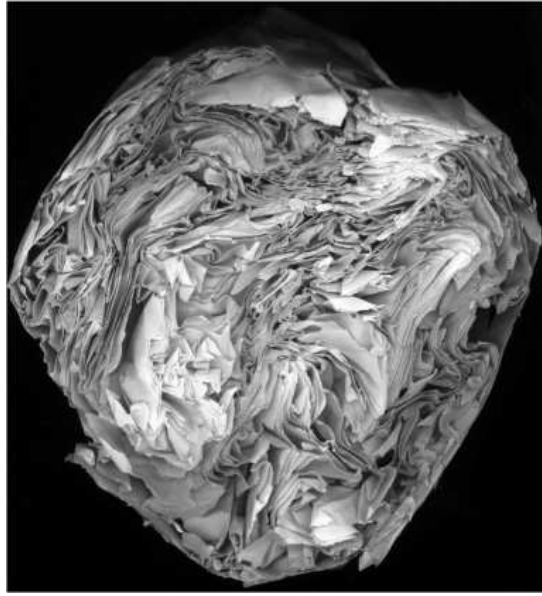


FIG. 2.3 – Section d'une boulette de papier froissé. Photo E. Couturier [20].

Dans le cadre d'une description continue, l'étude des propriétés d'une feuille de papier est naturellement associée à la *théorie des plaques élastiques* (minces, puisque le rapport d'aspect h/L d'une feuille de papier est de l'ordre de 10^{-3}). Les équations de cette théorie sont obtenues en particulierisant celles de l'élasticité tridimensionnelle à une situation où une des dimensions (l'épaisseur h) est très petite devant les deux autres. Plus précisément, on considère une plaque élastique carrée d'épaisseur h et de côté L , dont le module d'Young et le coefficient de Poisson sont respectivement E et ν , telle que la surface médiane au repos soit contenue dans le plan $\{z = 0\}$. Pour tout $(x, y) \in [0, L]^2$, on définit la flèche $\zeta(x, y)$ comme le déplacement transverse du point de la plaque initialement en $(x, y, 0)$.

Etant donné une configuration de la plaque (c-à-d son $2d$ -tenseur des déformations $u_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial \zeta}{\partial x_\alpha} \frac{\partial \zeta}{\partial x_\beta})$ et la fonction ζ), le tenseur des contraintes

$\sigma_{\alpha\beta}$, l'énergie élastique s'écrit comme la somme d'une énergie de traction ($\propto h$) et d'une énergie de flexion ($\propto h^3$) et se présente formellement comme le début du développement en puissances de l'épaisseur :

$$\mathcal{E} = \frac{h}{2} \iint \sigma_{\alpha\beta} u_{\alpha\beta} dS + \frac{\kappa}{2} \iint ((\Delta\zeta)^2 - 2(1-\nu)[\zeta, \zeta]) dS \quad (2.2)$$

où $[\psi, \phi] = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial y}$, $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$ et $\kappa = \frac{Eh^3}{12(1-\nu^2)}$.

Les équations de Föppl-Von Kàrmàn s'obtiennent en écrivant les équations d'Euler-Lagrange qui assurent la stationnarité vis-à-vis des déplacements u_x, u_y et ζ de la fonctionnelle précédente. Leur forme classique s'obtient en introduisant le potentiel d'Airy χ défini par $\sigma_{\alpha\beta} = \epsilon_{\alpha\mu} \epsilon_{\beta\gamma} \partial_\mu \partial_\gamma \chi$:

$$\kappa \Delta^2 \zeta = 2h[\zeta, \chi] \quad \text{et} \quad \Delta^2 \chi = -E[\zeta, \zeta]. \quad (2.3)$$

L'écriture compacte (2.3) est trompeuse quant à la simplicité, toute apparente, de ces équations. Insistons bien sur le fait qu'il s'agit d'équations aux dérivées partielles non-linéaires couplées, d'ordre élevé et dont la prescription des conditions aux limites est un exercice délicat en soi (pour une résolution numérique de ces équations, voir Patricio et Krauth [84]). Ces constatations indiquent à l'évidence que la description des configurations très confinées des plaques élastiques par les équations générales de l'élasticité n'est à l'heure actuelle pas envisageable. C'est pourquoi, nous développons ici une approche nouvelle permettant une description statistique d'un objet élastique mince froissé à partir de la connaissance du réseau de plis (distribution de la taille des plis, des angles diédraux).

2.2 Modèle unidimensionnel

Même au prix d'approximations supplémentaires, la description théorique d'objets élastiques minces très confinés à partir des équations générales des plaques ne peut être mise en pratique. Ce constat étant fait, nous utilisons, en invoquant l'importante propriété de focalisation de l'énergie, un modèle de polyèdre (une arrête correspondant à un pli) pour représenter les configurations d'une feuille de papier. Nous faisons de plus l'hypothèse que les contraintes ne dépassent pas la limite élastique (pas d'effets plastiques, irréversibles). En se restreignant à des déformations uniformes dans une direction (largeur), la connaissance de l'état du système est équivalente à la donnée des 2 coordonnées de chacun des points d'une ligne brisée (contenue dans un plan).

2.2.1 Degrés de liberté

Le modèle que nous présentons ici a pour point de départ l'idée que la description d'une feuille de papier froissée peut se ramener à celle de la distribution de la

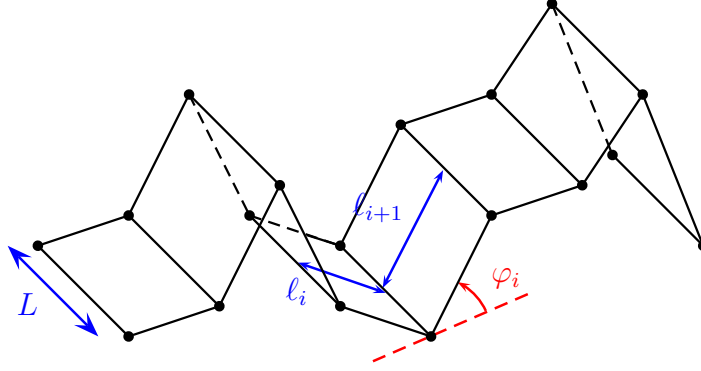


FIG. 2.4 – Discrétisation. φ_i est l'angle diédral du pli i . On note ℓ_i la distance entre le pli $(i - 1)$ et le pli i .

distance entre les plis et de la distribution des angles de chaque pli. On considère donc un système comportant un nombre de plis N , donné à l'avance, parallèles entre-eux (FIG. 2.4). Son état est complètement décrit par les coordonnées des points (x_i, y_i) dans un plan perpendiculaire à la direction des plis.

Afin de ne pas introduire d'effet de bords, nous utilisons des conditions aux limites périodiques en posant $(x_{N+1}, y_{N+1}) = (x_1, y_1)$ et $(x_0, y_0) = (x_N, y_N)$ (introduisant ainsi les angles φ_N et φ_1). La longueur totale de la plaque est

$$L = \sum_{i=1}^N \sqrt{(x_i - x_{i-1})^2 + (y_i - y_{i-1})^2}.$$

Cette quantité vaut L_0 avant déformation (on désignera aussi par ℓ_i^0 les longueurs des segments dans cette situation).

2.2.2 Énergie élastique et confinement

L'énergie du système \mathcal{E} présente deux contributions :

- La première est l'énergie élastique qui est stockée dans les plis. Nous traitons dans la suite uniquement le cas des plis indépendants : l'énergie d'un pli n'est alors fonction que de l'état de ce pli et non de ses voisins. De plus, lorsque la longueur de la plaque est différente de sa valeur au repos, il convient d'associer à la déformation une énergie de traction proportionnelle au carré de l'allongement $(\ell_i - \ell_i^0)^2$ (cf. Landau [55]).
- La deuxième contribution modélise le confinement imposé au système pour le contraindre à adopter une configuration froissée. Le plus simple est d'introduire un champ attractif central (de centre $O = (0, 0)$) qui agit sur un élément de longueur $d\ell$ en lui appliquant une force d'intensité $\lambda r d\ell$ (r désignant la distance entre $d\ell$ et O) dirigée vers O . Avec ce choix, on passe d'un état de faible confinement à un état fortement confiné en augmentant la valeur du paramètre de contrôle λ (homogène à une pression).

En conclusion, à chaque configuration de la ligne brisée (fermée) décrivant notre système, on attribue l'énergie :

$$\mathcal{E} = \kappa \left(\frac{L}{h} \right)^{1/3} \sum_i |\tan \varphi_i|^{7/3} + \lambda \int r^2 d\ell + Eh \sum_i (\ell_i - \ell_i^0)^2 \frac{L}{\ell_i^0}. \quad (2.4)$$

L'énergie (2.4) se prête à priori bien à une minimisation sans contrainte ; toute distribution des longueurs ℓ_i , des longueurs au repos ℓ_i^0 et d'angles φ_i donnant un minimum (global ou local) représente une solution physiquement acceptable. Puisqu'il s'agit d'effectuer la minimisation par une technique numérique, le fait que les énergies des plis et de la traction aient des préfacteurs qui diffèrent de plusieurs ordres de grandeur (dès que l'épaisseur est suffisamment petite) conduit à des résultats loin d'être satisfaisants. Dans le paragraphe suivant, nous montrons qu'il est possible de travailler avec une plaque de longueur constante en ne conservant que l'énergie des plis dans (2.4) et sans adjoindre de contrainte supplémentaire.

2.2.3 Modèle sans traction ; plaque de longueur constante

L'énergie de traction est bien plus coûteuse que l'énergie contenue dans un pli¹ ; ce constat indique que l'on peut d'abord se restreindre aux déformations sans traction, à longueur totale de la plaque constante. Si $(x_i, y_i)_{1 \leq i \leq N}$ est une configuration donnée de la plaque, on peut former, par une homothétie de centre O et dont le rapport correspond à la longueur totale, la configuration

$$(u_i, v_i) = \frac{(x_i, y_i)}{\sum_{j=1}^N \sqrt{(x_j - x_{j-1})^2 + (y_j - y_{j-1})^2}}$$

dont la longueur totale vaut l'unité.

Si l'on remplace dans (2.4) les coordonnées (x_i, y_i) par $L(u_i, v_i)$, tout se passe comme si l'on maintenait la longueur totale de la plaque à la valeur L en travaillant sur un système de coordonnées intermédiaires pour lesquels la longueur n'est pas imposée. Dès lors le terme de traction peut être omis :

$$\mathcal{E} = \kappa \left(\frac{L}{h} \right)^{1/3} \sum_i |\tan \varphi_i|^{7/3} + \lambda L^3 \int (u^2 + v^2) \sqrt{du^2 + dv^2}. \quad (2.5)$$

et le déplacement de la position d'un pli (à angle diédral constant) peut se faire sans changement de l'énergie totale.

Afin d'éviter la fusion de plis adjacents, nous avons introduit un terme d'interaction entre plis. Dans un premier temps, nous avons choisi une interaction

¹de toutes façons, l'énergie stockée dans un pli suivant la loi d'échelle (2.1) est en partie sous forme de traction.

exponentiellement décroissante dont la portée est une moyenne des couches limites des deux plis voisins. Par la suite, et ce pour tous les résultats présentés dans ce chapitre, nous avons utilisé un terme de type cœur dur en interdisant que deux plis ne soient à une distance plus petite que l'épaisseur h .

2.2.4 Interactions à longue portée ; auto-évitement

Aux valeurs de confinement élevées, des parties éloignées de la plaque peuvent interagir les unes avec les autres lorsqu'elles entrent en contact. En tout état de cause, la nature matérielle de la plaque implique que différentes régions ne peuvent se traverser.

Si l'on est capable de dénombrer le nombre d'auto-intersections ou, tout au moins en détecter la présence, pour une configuration donnée, on peut introduire une énergie de contact (de type énergie de cœur dur) qui vaut $+\infty$ dès que la configuration n'est plus *auto-évitante*.

2.3 Étude statistique

Pour un matériau donné (i.e. pour L, h et κ donnés) et pour un confinement $\lambda > 0$ donné, on s'attend par contre à ce que l'énergie (2.5) présente un nombre important de minima locaux. C'est pourquoi nous envisageons ici une approche statistique : si l'on peut accéder à un échantillon de minima locaux (différents entre-eux) plutôt que d'obtenir un minimum global, les propriétés pertinentes² du système que nous voulons décrire peuvent être obtenues par des calculs de moyennes sur cet échantillon.

Pour traiter les auto-intersections de la plaque, nous avons décidé d'introduire une énergie de contact à l'énergie du système. Cette contribution étant discontinue, on ne peut retenir d'algorithmes de minimisation reposant sur le calcul (local) du gradient de la fonction \mathcal{E} ; pour effectuer les recherches de minima nous avons choisi d'utiliser l'algorithme de Powell (chap 10, [89]).

La figure 2.5 décrit l'organisation du code que nous avons mis en place pour étudier statistiquement les configurations confinées de plaques élastiques. L'exécution du programme commence par l'initialisation des paramètres du calcul ; c'est lors de cette étape que l'utilisateur fixe les valeurs des constantes physiques, du nombre de plis N et du nombre d'échantillons N_{ech} . On procède ensuite à l'initialisation de chacun des N_{ech} échantillons : ils sont initialisés en superposant à une configuration circulaire (pour laquelle tous les plis sont à la même distance) un bruit de faible amplitude. Ce bruit est généré aléatoirement et l'on obtient ainsi comme échantillon initial un ensemble d'états proches à la fois géo-

²indépendantes de la manière suivant laquelle l'objet a été contraint d'occuper un espace beaucoup plus petit que celui qu'il occupait au repos.

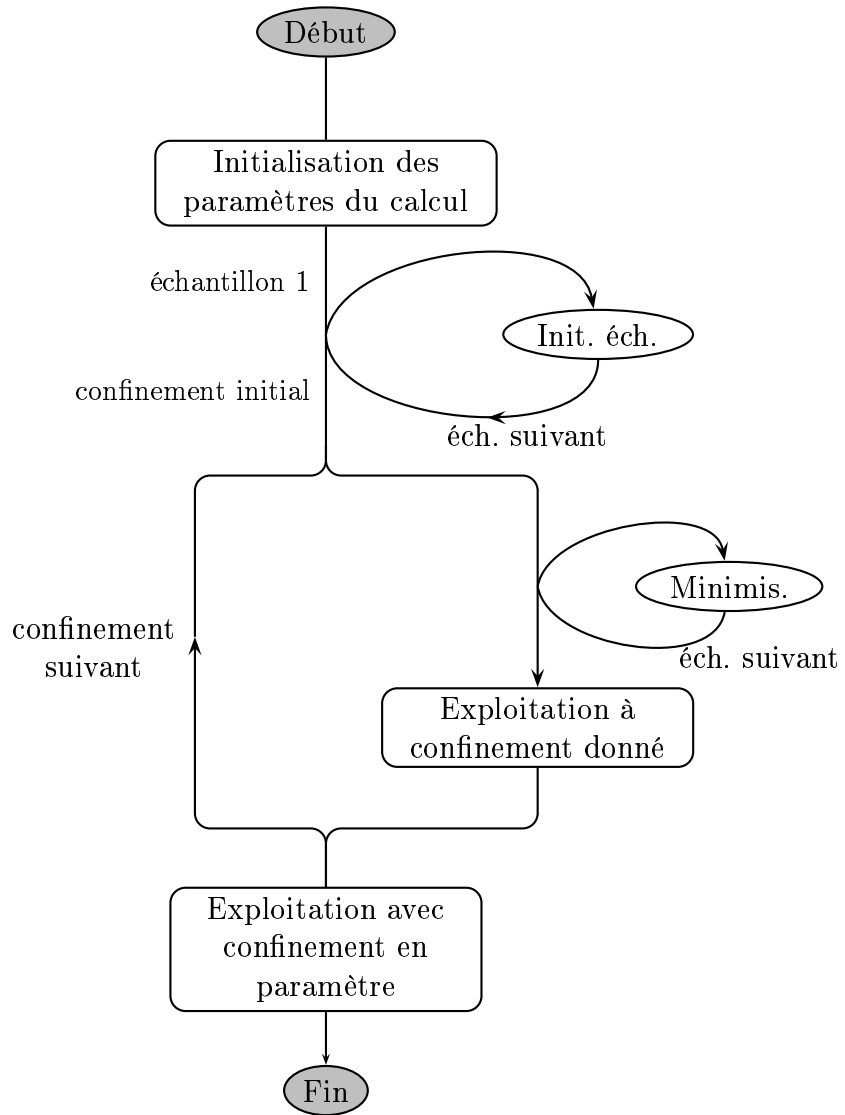


FIG. 2.5 – Organigramme du code numérique.

métriquement et énergétiquement. C'est lors de l'étape suivante que l'on procède effectivement à la minimisation de l'énergie.

On fixe d'abord une valeur initiale pour le confinement λ (donnée, ainsi que les valeurs suivantes, par l'utilisateur). Pour cette valeur, la minimisation est effectuée échantillon par échantillon. A chaque appel de l'algorithme de Powell³ l'ensemble des N directions (cf. paragraphe 1.4.2) utilisées pour les minimisations linéaires successives est initialisée aléatoirement. Cette procédure est effectuée d'une part pour que les minimisations ne se focalisent pas sur des portions restreintes du système (ce qui est en contradiction avec la nature isotrope du confinement extérieur) et d'autre part pour éviter que les N_{ech} échantillons n'évoluent vers des états trop similaires. Avant d'incrémenter la valeur du confinement, on réalise un traitement statistique des résultats obtenus pour cette valeur de λ (ces résultats, cf la suite, concernent les propriétés géométriques des configurations obtenues). Lorsque la boucle sur les confinements (la boucle rectangulaire de FIG. 2.5) est menée à son terme, d'autres moyennes, caractérisant l'évolution du système avec les variations du confinement, sont calculées.

2.3.1 Corrélations de direction dans une plaque froissée

Si l'on observe la photo FIG. 2.3, on remarque que de nombreuses régions de la feuille froissée sont constituées de portions de papier qui se sont appuyées les unes sur les autres lors du froissage. On obtient ainsi des régions ordonnées, où les zones de papier sont "rangées" parallèlement. Dans le cadre de nos simulations numériques, la figure 2.7 montre que cette observation est bien reproduite. La question qui se pose alors naturellement est de savoir si une échelle de longueur caractéristique peut être naturellement associée à cette propriété induite par l'encombrement (stérique) du système.

Pour répondre à cette question, nous avons calculé les corrélations de direction (au sein de l'objet froissé) en fonction de la distance. Pour une configuration unique, la valeur de la fonction de corrélation f à la distance $d \in [0, \frac{1}{2}]$ (mesurée en unité de la longueur de la plaque) s'obtient en moyennant la projection des vecteurs normaux \mathbf{n} (par exemple) pour toutes les paires de points situés à une distance (curviligne, le long de l'objet) d l'un de l'autre :

$$f(d) = \langle \langle \mathbf{n}(s) \cdot \mathbf{n}(s') \rangle_{|s-s'|=d} \rangle_s \quad (0 \leq s, s' \leq 1).$$

Le système étant fermé, à un point de la plaque, on peut associer deux points à une distance donnée ; ainsi, la première moyenne est une demi-somme :

$$\langle \mathbf{n}(s) \cdot \mathbf{n}(s') \rangle_{|s-s'|=d} = \frac{1}{2} (\mathbf{n}(s) \cdot \mathbf{n}(s-d) + \mathbf{n}(s) \cdot \mathbf{n}(s+d)) = d$$

³pour tester la stabilité des minima locaux obtenus, plusieurs appels sont effectués pour une même valeur du confinement.

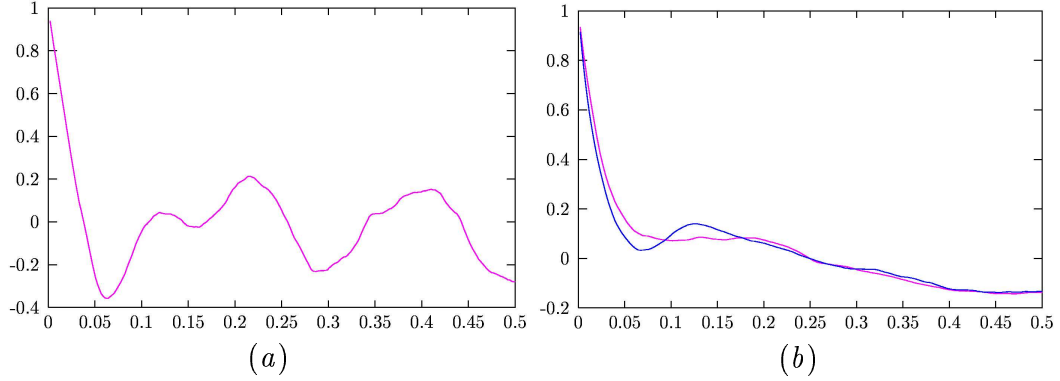


FIG. 2.6 – Fonction de corrélation des directions pour 1 seule configuration (a) et pour 150 configurations (b). $N = 40$ plis (trait magenta), $N = 60$ (trait bleu).

où les conditions aux limites périodiques font que que l'on a toujours $0 \leq s \pm d \leq 1$ (on ajoute ± 1 à $s \pm d$ dans le cas contraire).

Si l'on considère un échantillon comportant plusieurs configurations, la valeur $f(d)$ précédente doit être moyennée sur la totalité de l'échantillon.

Si les corrélations sont importantes, on s'attend à ce que les valeurs de la fonction de corrélation soient maximales pour une distance bien définie. C'est précisément cette constatation que l'on peut faire sur la figure 2.6 (a) : la fonction de corrélation décroît rapidement aux courtes distances et présente deux maxima à $d \simeq 0.22$ et $d \simeq 0.41$. Par contre, lorsque le nombre d'échantillons est important (FIG. 2.6 (b)), de telles corrélations ne sont pas observées. La valeur négative de la fonction de corrélation pour les points diamétralement opposés (à une distance $d = 0.5$) est liée au caractère fermé du système élastique considéré. Pour les polymères auto-évitant fermés, on retrouve ce comportement des corrélations à longue portée (cf. Baumgärtner [6]). Notons en passant que les corrélations à longue portée sont sensiblement indépendantes du nombre de plis N .

2.3.2 Confinement et énergie du système

Nous avons examiné le comportement de l'énergie en fonction du confinement λ .

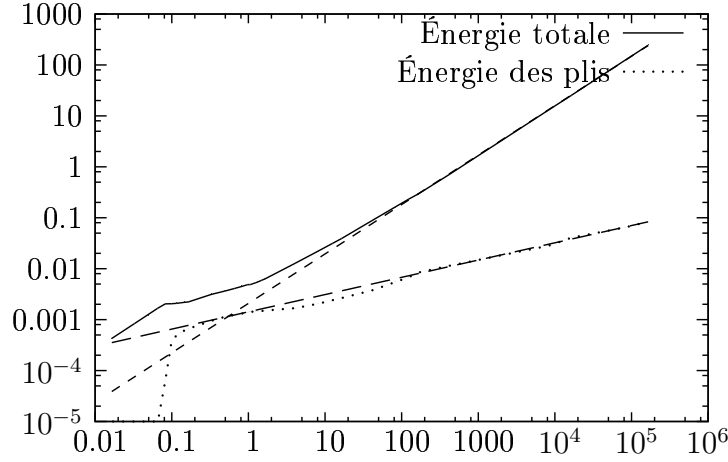


FIG. 2.8 – Énergie totale et énergie de flexion du système en fonction du confinement λ (J). L'échantillon comporte 150 configurations; le nombre de plis est $N = 60$ et l'épaisseur vaut $h = 0.1$ mm. Les droites sont des ajustement par des lois de puissance en λ^σ ($\sigma \simeq 0.97$ pour l'énergie totale, $\sigma \simeq 0.339$ pour l'énergie des plis).

Aux faibles λ ($\lambda \lesssim 0.1$ J), l'énergie élastique, stockée dans les plis augmente rapidement en réponse au confinement. Au contraire, aux forts confinements cette énergie sature (augmente seulement comme $\lambda^{0.339}$) ce qui indique que le système est "verrouillé" du fait de l'encombrement géométrique. Cela se traduit sur l'énergie totale qui augmente alors ($\lambda \gtrsim 100$ J) proportionnellement à λ ($\int r^2 d\ell$ est une constante dans (2.4)).

2.3.3 Distribution des distances entre les plis

Expérimentalement, les mesures directes (Blair & Kudrolli [9]) et indirectes (mesure du son émis lors du froissage, Kramer & Lobkovsky [52]) sur des feuilles froissées indiquent une dispersion large des longueurs de plis. La distribution des tailles de plis est alors bien décrite par une loi dite *log-normale* de la forme :

$$\frac{dP}{dx} = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln x - M)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (x > 0) \quad (2.6)$$

(M et $\sigma > 0$ sont des constantes) ce qui permet d'avancer l'idée (Wood [120]) que le processus de froissage a un caractère hiérarchique et consiste en une succession

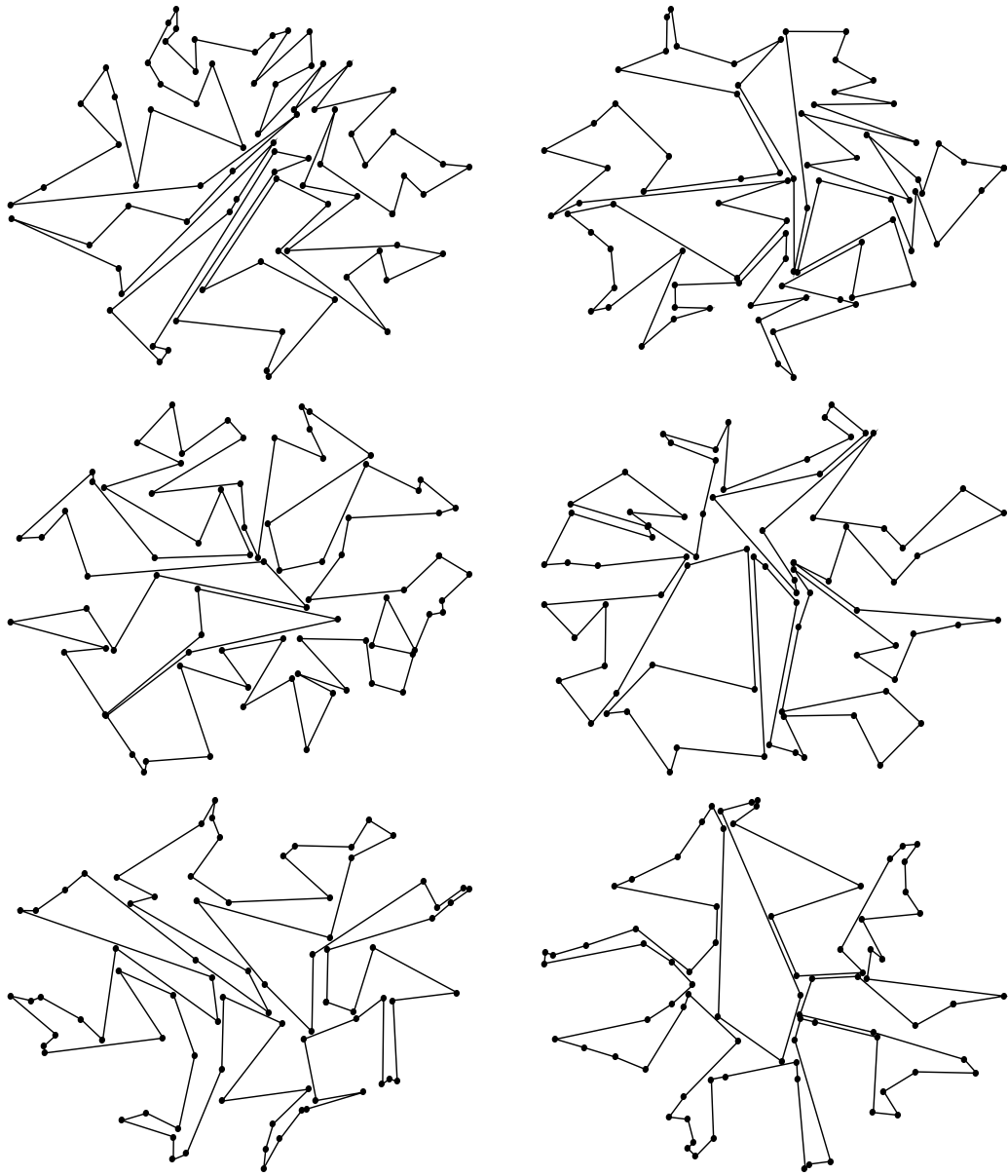


FIG. 2.7 – Quelques boulettes numériques. Le nombre de plis est $N = 80$.

de brisures aléatoires⁴ des grands plis.

Pour notre modèle, l'équivalent de la longueur des plis est la distance entre les plis adjacents. Nous étudions statistiquement les distributions de cette quantité pour les configurations obtenues numériquement.

Importance des petits plis

Le grand avantage des simulations numériques de plaques élastiques froissées est que la position des plis est connue de façon très précise (correspondant à la précision de la machine). Toutefois, cf. FIG 2.7, certains plis sont petits (ont un angle diédral petit) et contribuent donc peu à l'énergie élastique totale du système. Avant de comparer nos distributions de distance entre les plis, il convient de vérifier l'importance de ces petits plis. Pour se faire, nous introduisons un seuil pour le décompte des plis : si l'angle associé à un pli est inférieur à ce seuil φ_c , on ne le prend pas en compte et l'on calcule la distance entre les plis adjacents (s'ils sont plus grands que le seuil choisi). Pour une feuille froissée obtenue expérimentalement, ce seuil correspond à la résolution pour la mesure de la courbure à partir de laquelle on détecte un pli.

Comparons (FIG. 2.9) deux histogrammes obtenus l'un avec $\varphi_c = 0^\circ$, l'autre avec $\varphi_c = 20^\circ$. Comme tous les histogrammes que nous présentons dans la suite, nous avons dilaté les échelles de sorte que les distributions aient pour moyenne 1 et soient normalisées à l'unité (avant ce changement d'échelle la moyenne de la taille des plis est simplement L/N). Nous avons volontairement choisi une valeur élevée pour le seuil de filtrage des petits angles ($\varphi_c = 20^\circ$). Nous observons que le filtre ne modifie qualitativement que faiblement l'allure des histogrammes. En reproduisant cette comparaison pour différentes valeurs des paramètres et avec des valeurs de φ_c plus raisonnables (quelques degrés), on remarque que l'introduction du seuil n'affecte pas sensiblement les distributions de tailles (à l'exception des faibles confinements pour lesquels les angles sont toujours petits, cet effet étant d'autant plus important que le nombre de plis N est grand). Comme nous nous intéressons avant tout aux configurations très confinées, nous tiendrons compte dans la suite de la totalité des N plis (sans critère de petitesse).

Analyse des distributions de longueurs

Tout comme pour les mesures expérimentales de Blair et Kudrolli [9], une des caractéristiques frappantes des histogrammes de distance entre plis consécutifs est leur importante dispersion. Les distributions que nous obtenons s'étalent en effet d'échelles très petites à des échelles correspondant à 4-5 fois la valeur moyenne.

Sur la figure 2.10, nous avons représenté (courbe en traits discontinus) un ajustement par moindres carrés de la loi log-normale (2.6) d'une distribution des

⁴la loi log-normale correspond à la densité de probabilité de la moyenne géométrique d'un grand nombre de variables aléatoires indépendantes (de même loi).

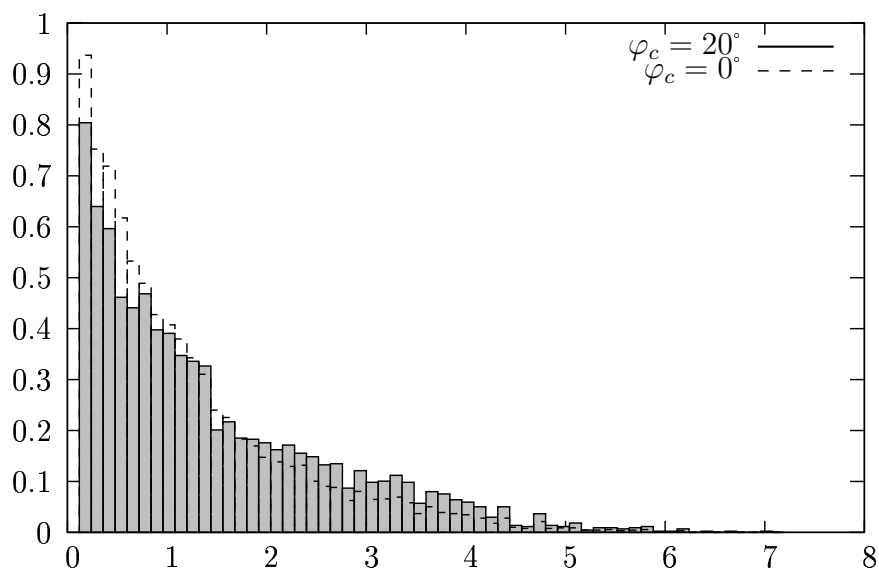


FIG. 2.9 – Distribution normalisée de la distance entre les plis. $N = 60$, $h = 10^{-4}$. 150 échantillons. Confinement 20.

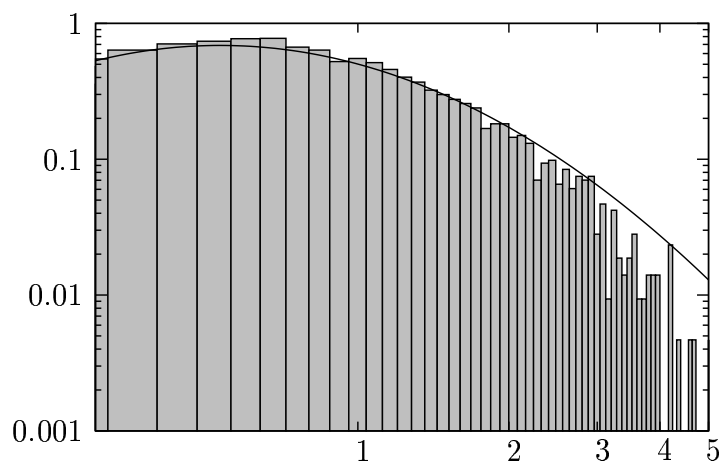


FIG. 2.10 – Distribution de la taille des plis à confinement modéré. $N = 80$, $h = 5 \cdot 10^{-5}$ et $\sigma = 0.73$. 60 échantillons. Confinement 16.

$\{\ell_i\}$ à un confinement modéré. Sauf pour les tailles très petites, pour lesquelles l'épaisseur de la plaque constitue une limite inférieure, et pour les grandes échelles (au-delà de ~ 3 fois la distance moyenne, et qui correspondent donc aux événements statistiquement rares), on observe que la loi (2.6) fournit une description satisfaisante des données numériques. De plus, la largeur de la distribution σ est proche de 1, et ce pour différentes épaisseurs (TAB. 2.1), ce qui est en accord avec les résultats de Blair et Kudrolli [9, FIG. 4d].

h (mm)	$5 \cdot 10^{-3}$	0.01	0.05	0.1	0.5
σ	0.96	0.96	0.93	0.97	0.98

TAB. 2.1 – Largeur des distributions log-normale σ en fonction de l'épaisseur de la plaque pour un échantillon de 150 configurations, avec $N = 60$ plis et pour des valeurs différentes de l'épaisseur h .

Nous avons aussi comparé les distributions obtenues numériquement avec la *loi gamma* de densité :

$$\frac{dP_{\alpha,\xi}}{dx} = \frac{(x/\xi)^\alpha}{\Gamma(\alpha)} \frac{e^{-x/\xi}}{x} \quad (x > 0) \quad (2.7)$$

où α et ξ sont des constantes positives et où Γ désigne la fonction gamma d'Euler (cette densité a pour moyenne $\alpha\xi$). De telles lois présentent aussi une largeur importante et caractérisent, par exemple, la taille des fragments arrachés par un gaz suffisamment accéléré au-dessus de la surface d'un liquide (Villermaux *et al.* [118]).

Physiquement, ce type de distribution est caractéristique d'un processus d'interaction (ou d'échange dans le cas de modèles économiques, Patriarca *et al.* [82]) entre des sous-parties du système. Considérons deux distributions (de tailles) de même loi p associées à deux sous systèmes initialement indépendants ; on suppose que le résultat de leur interaction produit une nouvelle distribution p' correspondant à la moyenne arithmétique des distributions initiales. La valeur de cette distribution correspondant à la taille ℓ se calcule en sommant sur toutes les paires de tailles ℓ_1 et ℓ_2 de moyenne ℓ . Précisément, elle vaut :

$$p'(\ell) = \int_{\{\ell_1+\ell_2=2\ell\}} p(\ell_1)p(\ell_2) = \int p(\ell_1)p(2\ell - \ell_1) d\ell_1$$

ce qui n'est autre que le produit de convolution $(p*p)(2\ell)$. Le même raisonnement montre que la distribution associée à un nombre entier N de telles interactions s'obtient en évaluant la quantité $(p * \dots * p)(N\ell)$. Le calcul complet montre alors que la densité de probabilité (2.7) peut s'interpréter comme le résultat de l'interaction d'un nombre α (non forcément entier) de sous systèmes dont les tailles sont distribuées exponentiellement (avec la moyenne ξ).

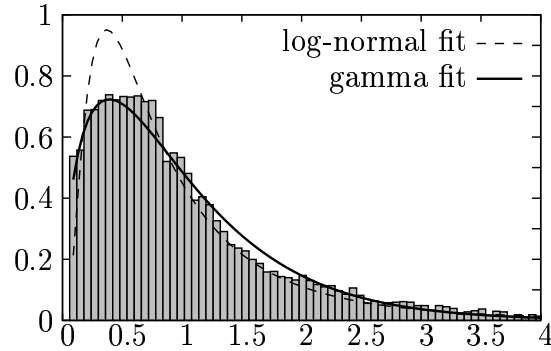


FIG. 2.11 – Distribution de la taille des plis à fort confinement. L'échantillon comporte 150 configurations, $N = 60$ et $h = 0.1$ mm. La courbe en traits discontinus est un ajustement à un paramètre de la loi gamma conduisant à $\alpha \simeq 1.75$ ($\xi = 1/\alpha$ pour une distribution de moyenne 1); la courbe en pointillés est un ajustement donnant $\sigma \simeq 0.97$ de la loi log-normale ($M = -\sigma^2/2$).

À fort confinement (FIG. 2.11), on trouve que la loi gamma donne une meilleure description des histogrammes issus de nos données. En particulier, l'outil utilisé pour les ajustements indique de (légèrement) meilleurs écarts quadratiques moyens pour la distribution de probabilité (2.7) et, surtout, la distribution log-normale surévalue les événements statistiquement fréquents (les échelles petites devant la moyenne de la distribution) de même que les grandes échelles (très largement surévaluées). Dans la suite, nous considérons les corrélations de la largeur des lois gamma associées à nos distributions de taille de plis vis-à-vis du nombre de couches moyen des échantillons.

Nombre de couches ; Corrélations

La loi gamma est souvent interprétée comme résultant d'une interaction entre différentes sous parties d'un système. Pour vérifier cette propriété avec nos simulations de feuilles froissées, nous avons calculé le nombre de couches moyen associé à un échantillon. Ce nombre est évalué en comptant le nombre moyen d'intersection(s) d'une configuration avec un ensemble de demi-droites passant par le centre de gravité de la configuration. Ce nombre de couches vaut 1 à faible confinement et (FIG. 2.12) de $\simeq 2.8$ à 7.3 (selon l'épaisseur) pour les confinements les plus forts. On notera que la limite $h \rightarrow 0$ présente une singularité très prononcée (voir FIG. 2.14 pour des configurations à $h = 0$).

La figure 2.13 représente la largeur α de la loi gamma en fonction du nombre de couches de n pour un échantillon de nombre de plis et d'épaisseur données : on observe qu'au delà d'un certain nombre de couches α évolue linéairement en fonction de n^5 . Nous avons constaté la robustesse de cette propriété pour des

⁵ce n'est plus vrai pour des échantillons de plaques épaisse ($h = 0.5$ mm) pour lesquelles le

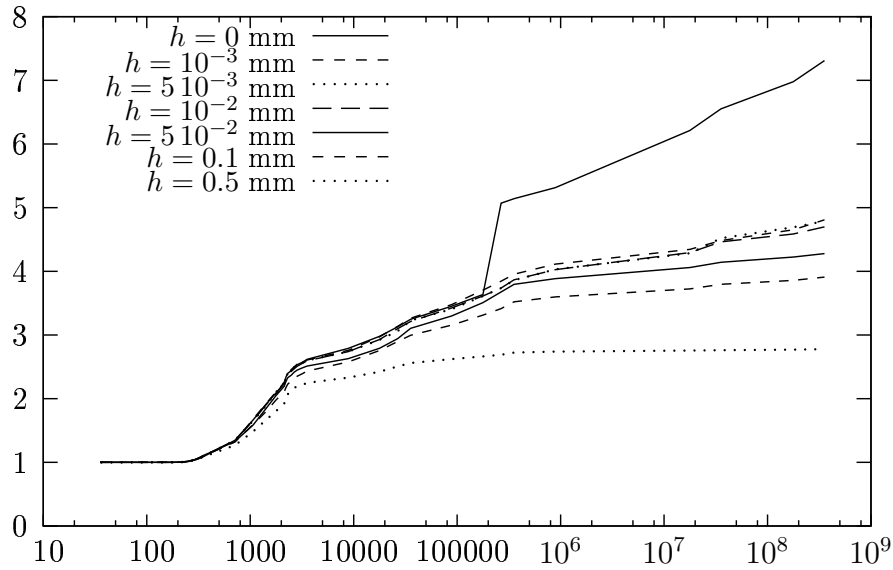


FIG. 2.12 – Nombre de couches n en fonction de l'intensité λ du confinement pour un échantillon de 150 configurations, avec $N = 60$ plis et pour des valeurs différentes de l'épaisseur h .

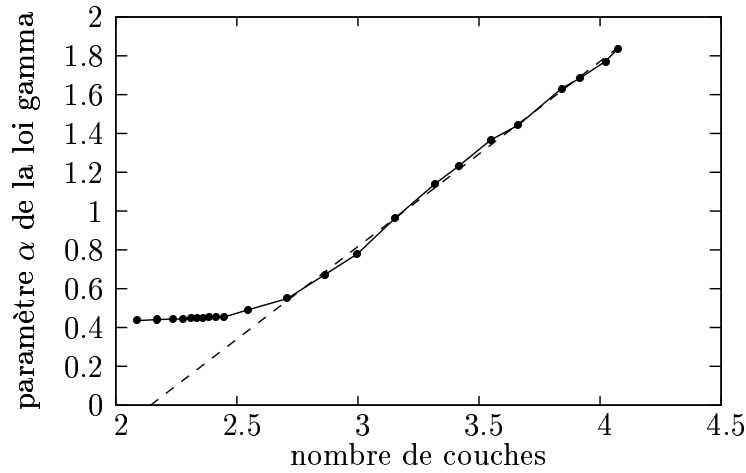


FIG. 2.13 – Coefficient α de la loi gamma en fonction du nombre de couches n pour un échantillon de 150 configurations, $N = 60$ plis et $h = 0.1$ mm. La droite discontinue est un ajustement d'équation $\alpha = 1.04n - 2.51$.

	$N = 40$				$N = 60$				
h (mm)	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	0.05	0.1	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	0.01	0.05	0.1
m	0.91	1.00	0.95	1.08	0.82	0.79	0.81	0.92	1.04
p	2.04	2.26	2.05	2.30	1.86	1.78	1.85	2.12	2.51

TAB. 2.2 – Valeurs des paramètres m, p des ajustement linéaires $\alpha = mn - p$ où α est la largeur de la loi gamma correspondant aux distributions de taille à confinement fort et n le nombre de couches correspondantes. Les calculs comportent 150 configurations. Grossièrement, on peut retenir $\alpha = n - 2$.

nombre de plis et des épaisseurs différentes. Les valeurs des ajustements sont regroupées dans la table 2.2.

Il s’agit là du résultat important de ce chapitre : les propriétés de la distribution de taille des plis sont *directement* reliées au nombre de couches superposées autour du “cœur” de la plaque froissée.

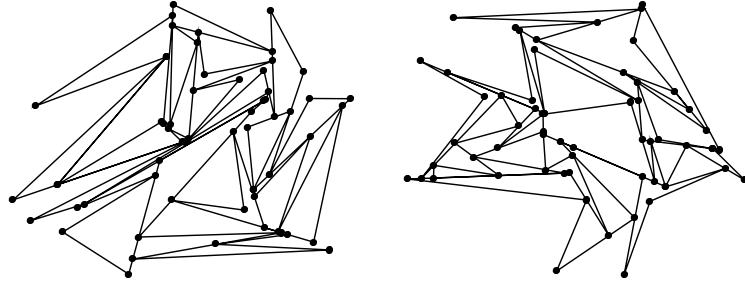


FIG. 2.14 – Feuilles froissées d’épaisseur nulle ($N = 60$).

2.4 Conclusion

L’approche présentée dans ce chapitre a pour but d’expliquer les propriétés d’objets tels qu’une feuille de papier froissé en se focalisant sur le réseau de plis, qui correspond aux régions ayant subies des déformations irréversibles. Ainsi, pour décrire une plaque élastique confinée, nous avons établi un modèle à plis indépendants pour lequel l’énergie absorbée sous forme élastique par le système est la somme de l’énergie de chaque pli. Bien que nous avons choisi de ne pas introduire de mécanisme de formation de nouveaux plis, nos résultats sont en accord avec le scénario de brisures successives [120, 9] des grands plis pour expliquer l’apparition des petites échelles (dans le régime où la distribution des tailles est bien décrite par une loi log-normale).

Un des avantages principaux du traitement numérique est qu’il permet, d’une part, un traitement statistique (sur un échantillon de grande taille : 150 configu-

nombre de couches sature à des petites valeurs (FIG. 2.12).

rations pour la plupart de nos calculs), et d'autre part, d'accéder à des propriétés caractéristiques de l'état froissé (ce qui reste difficile expérimentalement, e.g. le traitement de l'image de photos telles que FIG. 2.3). Nous avons pu, en effet, montrer que les corrélations de directions dans l'état très confiné ne sont pas significatives d'un point de vue statistique. Enfin, en tenant compte des interactions de contact entre les parties éloignées de la plaque, nous avons montré que l'encombrement stérique joue un rôle important sur la sélection des échelles de longueur. Une feuille de papier froissée peut être alors considérée comme un ensemble de sous-systèmes, dont le nombre est directement relié au nombre de couches successives qui la constituent, interagissant de manière géométrique.

Deuxième partie

Stabilité d'un film mince en évaporation

Introduction à la deuxième partie

La deuxième partie de cette thèse est consacrée à l'étude de la stabilité de films liquides minces en évaporation. Ce chapitre sert d'introduction aux deux articles que nous avons écrits sur ces travaux. Nous y présentons l'approximation de lubrification qui est le cadre théorique utilisé pour décrire les films minces.

1 Films minces et évaporation

Si l'on plonge un tube en verre très fin dans un récipient contenant de l'eau, on observe la montée du liquide à l'intérieur du tube et ce à une hauteur notablement plus importante que celle du niveau dans le récipient. La compréhension d'un tel effet, qui apparut d'abord comme une remise en cause des lois de l'hydrostatique, a été possible grâce à l'émergence puis la maturation du concept de capillarité¹. Le livre de Rowlinson et Widom [97] présente de manière remarquable l'aspect historique de l'évolution des idées autour de la notion de tension de surface. Aujourd'hui, l'intérêt de la communauté scientifique, aussi bien du point de vue expérimental que théorique, pour décrire et comprendre les propriétés de surface de la matière, demeure considérable et de nouvelles questions sont soulevées. Pour prendre l'exemple du mouillage, dont les applications pratiques et industrielles sont nombreuses (encres, enduits...), des situations de plus en plus complexes sont envisagées et étudiées : substrat désordonnés (surfaces rugueuses ou chimiquement hétérogènes, cf Robbins *et al.* [94]), solutions de polymères, fluides visco-élastiques... Il convient toutefois de noter que certaines expériences de base n'ont été menées à bien que récemment et que les problèmes liés à la présence d'une ligne triple (en contact avec 3 phases distinctes) attendent encore une description complètement satisfaisante (voir, par exemple, la revue de de Gennes [23]).

Effet Marangoni

Pour les problèmes à deux fluides séparés par une surface libre, les effets spécifiquement interfaciaux ont été mis en évidence au travers des instabilités

¹la réconciliation entre la capillarité et les principes de l'hydrostatique date du XVIII^{ème} siècle et est attribuée à Clairaut (1713-1765).

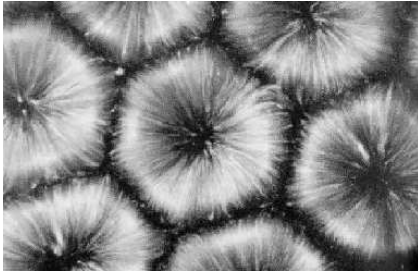


FIG. 1 – Vue de dessus de l'écoulement de Bénard-Marangoni (on parle des cellules de Bénard-Marangoni, voir l'article original de Bénard (1900) [7]). La visualisation se fait grâce à l'utilisation de particules réfléchissantes. Photo J. Salan, *An Album of Fluid Motion*.

qu'ils peuvent provoquer. Ainsi, les inhomogénéités spatiales de la tension superficielle sont responsables de certains écoulements de convection. Ce mécanisme est classiquement désigné sous le nom d'*effet Marangoni*, suite aux travaux du physicien italien du XIX^{ème} siècle. Le lecteur intéressé trouvera des repères historiques dans les articles de Scriven *et al.* [100] et de Ross *et al.* [96]. Il peut être induit, d'une part, par l'existence de gradients de concentration qui peuvent résulter, par exemple, de l'ajout d'un surfactant (provoquant un assèchement local, voir [39, p 247]). D'autre part, il peut être lié à la présence de gradients de température à l'interface entre les deux fluides. Expérimentalement, de telles instabilités, dites *thermocapillaires*, peuvent être observées lorsque l'on chauffe la face inférieure d'une mince couche de liquide dont la surface supérieure est libre : l'interface se déforme et présente des motifs hexagonaux (FIG. 2.1) dont la taille est proportionnelle à l'épaisseur de la couche chauffée.

Interactions microscopiques

Pour des films très minces, dont l'épaisseur se situe typiquement entre 10 et 100 nm, les interactions microscopiques attractives (de Van der Waals) deviennent importantes. Ce sont de telles forces, à longue portée, qui permettent le mouillage par un film liquide en coexistence avec sa phase vapeur à des pressions inférieures à la pression de saturation. Dans la pratique, cette attraction est exprimée par l'intermédiaire d'une *pression de disjonction*² qui établit le bilan des forces microscopiques. Pour les liquides polaires tels que l'eau, des forces électrostatiques peuvent entrer en compétition avec celles de Van der Waals ce qui se traduit par une pression de disjonction non-monotone susceptible de déstabiliser l'interface de films très minces.

Évaporation

Les mécanismes que nous venons de décrire interviennent naturellement dans le cas de fluides volatils. En effet, l'évaporation, passage de la phase liquide d'une substance à sa phase gazeuse, nécessite la dépense d'une quantité importante

²qui peut être interprétée comme la pression assurant le confinement du liquide.

d'énergie, puisée dans l'environnement, sous forme de chaleur latente de vaporisation. Les gradients de température, induits par le transport (thermique) de cette énergie jusqu'à l'interface liquide-gaz, peuvent entretenir des instabilités de Marangoni. De la même façon³, si le fluide est un mélange de composés ayant des taux d'évaporation différents, le changement de phase aura pour effet de modifier les concentrations relatives à l'interface générant ainsi des gradients de tension de surface. D'autre part, dès lors qu'une couche de liquide en évaporation a atteint une épaisseur assez petite, on s'attend à observer des instabilités propres aux interactions microscopiques (en particulier avec des fluides polaires, sujets à la répulsion électrostatique double-couche, Elbaum *et al.* [28]). Il va sans dire que la compréhension du processus de rupture ou encore de démouillage des films minces représente un enjeu important du point de vue des applications. En effet, si l'atmosphère n'est pas saturée par la vapeur, l'évaporation peut avoir lieu bien en-dessous de la température d'ébullition (i.e sans chauffage extérieur, voir e.g. Mancini *et al.* [64]), et la question de la stabilité du film de liquide (et de la nature de la dynamique d'apparition d'éventuelles instabilités) peut devenir cruciale (notamment si le film est utilisé comme lubrifiant...). Des études récentes ont été menées afin d'analyser la rupture de films minces dans le régime non-linéaire, en particulier, par Erneux *et al.* [29], Krishnamoorthy *et al.* [53] et Thiele *et al.* [113] (avec prise en compte de l'effet Marangoni [112]).

La description théorique complète de l'influence de l'évaporation sur la stabilité d'une couche de liquide est un problème difficile. Même en simplifiant radicalement les mécanismes mis en jeu, le caractère stabilisant ou déstabilisant du changement de phase n'est pas évident à discerner. Prenons l'exemple d'une couche de liquide chauffée par en-dessous en laissant de côté les échanges d'énergie par convection. D'une part, si une perturbation déforme l'interface, les portions de liquide proches du substrat vont s'évaporer plus rapidement, ce qui amplifie la perturbation. D'autre part, on s'attend naturellement à ce que les régions où le taux d'évaporation est plus grand refroidissent plus rapidement, ce qui s'oppose à l'effet déstabilisant lié à la proximité de la source de chaleur. Cette discussion qualitative est approfondie par Ozen *et al.* [81]. Précisons que les contraintes techniques liées à la complexité des équations gouvernant ce type de système (transport de la matière, de la chaleur...) limitent souvent la portée des études qui doivent alors se restreindre au régime linéaire (Borcia *et al.* [11], Moussy *et al.* [76]). Par ailleurs, des expériences récentes, réalisées par Fang *et al.* [30], indiquent l'existence d'un saut fini de température à la traversée de l'interface (de l'ordre de 8°C), résultat en désaccord avec les prédictions de la théorie cinétique. Margerit *et al.* [67] ont obtenu une généralisation de l'équation de *Hertz-Knudsen* dans laquelle de telles discontinuités du champ de température sont possibles.

Au-delà de l'aspect énergétique, gouvernant le taux de transfert des molécules de la phase liquide à la phase gazeuse, l'évaporation est aussi limitée par le

³Ces deux effets pouvant d'ailleurs être couplés.

processus de diffusion de la vapeur dans le gaz. Deegan *et al.* [25, 24] ont montré que cet effet est dominant pour l'évaporation de gouttelettes d'eau piégées⁴ et expliqué ainsi la structure du dépôt laissé par le café sur une surface solide. D'autre part, ce mécanisme contrôle le séchage de gouttelettes de suspensions colloïdales (Pauchard *et al.* [85])⁵.

Dans les deux articles inclus dans la suite, nous analysons, dans le contexte de l'approximation de lubrification, la stabilité d'un film mince d'extension spatiale infinie en évaporation (la phase gazeuse pouvant être un mélange entre un gaz inerte et la vapeur du liquide). La description du champ de concentration en vapeur se traduit par une dépendance non-locale du taux d'évaporation en fonction de la configuration de l'interface. Pour le régime limité par la diffusion, nous effectuons une analyse de stabilité linéaire puis faiblement non-linéaire afin de caractériser le domaine des paramètres dans lequel les petites perturbations sont amplifiées puis, le cas échéant, la nature de la bifurcation.

Dans la section suivante, nous exposons l'approximation des écoulements quasi-parallèles ou de *lubrification*.

2 Équation de lubrification

Nous venons de voir que le comportement des films minces se distingue de manière frappante de celui des fluides en volume. Depuis les travaux de Reynolds, qui obtient l'équation de lubrification portant son nom à la fin du XIX^{ème}, la théorie des films minces a atteint un caractère très général. De fait, elle s'applique à des contextes physiques variés, les effets dominants pouvant être distingués d'après les valeurs d'un certain nombre de quantités sans dimensions (fonctions des propriétés du fluide et de paramètres extérieurs).

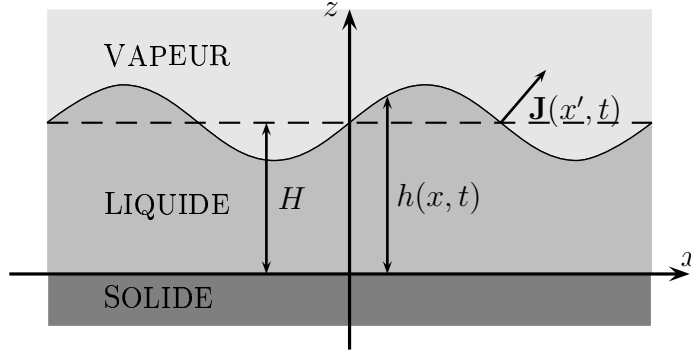
Dans cette section, nous allons donc établir une équation d'évolution pour un film mince visqueux caractérisé par un écoulement quasi-parallèle. Cette équation résulte de la particularisation des équations 3D de l'hydrodynamique (Navier-Stokes) au cas où l'une des composante du champ de vitesse est très petite devant les deux autres. La dérivation présentée ici suit fidèlement la présentation de Oron *et al.* [80] à ceci près que l'on insistera d'emblée sur l'évaporation et que l'on gardera les trois dimensions de l'espace.

2.1 Équations générales en présence d'évaporation

On considère un film de liquide visqueux incompressible d'extension infinie. Il occupe la portion de l'espace comprise entre un substrat solide ($z = 0$) et son interface ($z = h(x, y, t)$) avec une phase gazeuse. On dira qu'il y a évaporation du

⁴dont la ligne de contact ne se déplace pas.

⁵l'épaisseur de la peau (couche gélifiée après évaporation de l'eau), qui joue le rôle de coque par rapport au cœur (encore liquide) de la goutte croît comme la racine du temps.



liquide lorsque la vitesse du liquide au voisinage d'un point de l'interface est plus grande que la vitesse de l'interface en ce point. On parlera de condensation dans le cas contraire ; dans toute la suite, et sans restreindre la généralité du propos, on se limitera à l'évaporation. De plus, la masse de liquide transformée en vapeur par unité de surface et de temps, i.e. le taux d'évaporation J , peut s'exprimer directement à partir de cette différence de vitesses :

$$J = \rho(\mathbf{v}|_{z=h} - \mathbf{e}_z \frac{\partial}{\partial t} h) \cdot \mathbf{n} \quad (1)$$

ρ désignant la densité du liquide et \mathbf{n} la normale à l'interface dirigée vers le haut. Ainsi, si l'on sait évaluer quantitativement le taux d'évaporation et la vitesse de l'interface, cette relation donne une condition aux limites à l'interface pour le champ de vitesse dans le fluide \mathbf{v} ; au niveau du substrat, nous prendrons la condition de non-pénétration/non-glissement $\mathbf{v}|_{z=0} = \mathbf{0}$ (voir E. Lauga *et al.* [58] pour une revue récente sur la question des conditions aux limites sur des surfaces solides).

Conservation de la matière

Pour un liquide incompressible, la conservation de la matière permet d'exploiter cette condition indépendamment de la dynamique gouvernant l'évolution de \mathbf{v} . En effet, la relation locale de conservation de la masse (du volume, dans le cas incompressible), s'écrit

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = \text{div } \mathbf{v} = 0.$$

En intégrant cette relation suivant z entre 0 et $h(x, y, t)$, en utilisant une formule classique du calcul intégral et la condition de non-pénétration, on trouve

$$v_z(h) - v_x(h) \frac{\partial h}{\partial x} - v_y(h) \frac{\partial h}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x} \int_0^h v_x dz + \frac{\partial}{\partial y} \int_0^h v_y dz = 0.$$

En explicitant les composantes de \mathbf{n} , on peut, grâce à (1), éliminer la vitesse du fluide à l'interface :

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\int_0^h \mathbf{v} dz \right) = -\frac{J}{\rho} \sqrt{1 + (\nabla h)^2}. \quad (2)$$

où, pour alléger l'écriture, l'on a introduit les 2D-vecteurs $\nabla = \mathbf{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{e}_y \frac{\partial}{\partial y}$ et $\mathbf{v} = v_x \mathbf{e}_x + v_y \mathbf{e}_y$ ⁶.

La relation (2) traduit de façon très générale la conservation de la masse en discriminant l'espace suivant les directions perpendiculaire ou parallèles au substrat. La forme de l'équation de lubrification que nous allons obtenir dans la suite apparaît déjà dans cette expression qui se focalise sur l'épaisseur du film liquide plutôt que sur le champ de vitesse ; elle sera obtenue en explicitant la partie hydrodynamique (i.e. l'intégrale sur l'épaisseur) dans la limite où l'écoulement est quasi-parallèle au substrat. Si l'on met complètement de côté l'hydrodynamique, on retiendra $\frac{\partial}{\partial t} h = -J/\rho$. C'est à partir d'une telle relation que Cachile *et al.* [17] ont étudié la dynamique de l'évaporation de gouttelettes de liquide purs.

Hydrodynamique dans le film

Le champ de vitesse \mathbf{v} doit satisfaire aux équations de Navier-Stokes :

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \mathbf{grad}) \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \mathbf{grad}(p + \phi) + \frac{1}{\rho} \text{div } \boldsymbol{\sigma} \quad (3)$$

où \mathbf{grad} est le gradient 3D, p représente le champ de pression et ϕ est un potentiel associée à une force conservative (pouvant correspondre aux forces de Van der Waals, chapitre 4). $\boldsymbol{\sigma}$ est le tenseur des contraintes de viscosité (le terme $\text{div } \boldsymbol{\sigma}$ étant un vecteur, voir dans la suite).

Conditions à l'interface

Dans le cas usuel d'un fluide Newtonien, les composantes de $\boldsymbol{\sigma}$ sont définies à partir du champ de vitesse de la manière suivante :

$$\sigma_{\alpha\beta} = \mu(\partial_\beta v_\alpha + \partial_\alpha v_\beta) \quad (\alpha, \beta = x, y, z) \quad (4)$$

μ désignant la viscosité du fluide, de sorte que $\text{div } \boldsymbol{\sigma} = \mu \Delta \mathbf{v}$ ($\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ est le Laplacien).

Par contre, lorsque la tension de surface γ n'est pas uniforme, les gradients associés induisent des contraintes de cisaillement qui ont pour effet d'entraîner le fluide vers les régions où la tension de surface est plus grande. Ainsi, les effets capillaires donnent les prescriptions suivantes pour le tenseur des contraintes visqueuses à l'interface $z = h$ (voir [56])

$$n^i(\sigma_{ij} - \sigma_{ij}^g) = n_j(p - \gamma\kappa) + t_j^u \frac{\partial}{\partial u} \gamma + n_j J(v^{\text{int}} - v_g^{\text{int}}) \quad (5)$$

où⁷ σ_{ij}^g est le tenseur des contraintes dans gaz, γ est la tension de surface liquide/gaz, \mathbf{t}^x (resp. \mathbf{t}^y) est le vecteur tangent à l'interface suivant x (resp. y), κ

⁶Avec ces notations, $\mathbf{n} = (-\nabla h + \mathbf{e}_z)/\sqrt{1 + (\nabla h)^2}$.

⁷les indices répétés en haut et en bas doivent être lus comme des sommes. Ici i et j prennent les valeurs x, y et z ; u prend les valeurs x et y seulement.

la courbure moyenne de l'interface⁸ et $(v^{\text{int}} - v_g^{\text{int}})$ le saut de vitesse à l'interface (suivant la normale). Ce dernier terme correspond à l'accélération associée au changement brutal de la densité pour les particules qui traversent l'interface.

La condition aux limites (5) est considérablement simplifiée si l'on tient compte du fait que la densité et la viscosité du gaz sont beaucoup plus petites que celles du liquide. En effet, dans cette limite, on peut négliger la pression et le cisaillement exercés par le gaz sur l'interface et remplacer $v^{\text{int}} - v_g^{\text{int}}$ par $-v_g^{\text{int}} \simeq -J/\rho_g$. Par conséquent, on retiendra pour les contraintes normales et tangentielles à l'interface

$$\sigma_{ij}n^i n^j = p - \gamma\kappa - J^2/\rho_g \quad (6)$$

$$\sigma_{ij}n^i t_u^j = \frac{\partial}{\partial u}\gamma. \quad (7)$$

On voit alors clairement que, dans une telle description, l'hydrodynamique du film ne dépend plus de la dynamique dans la phase gazeuse qu'au travers du taux d'évaporation J . Dans la classe des modèles dits “*one-sided*” (e.g. Burelbach *et al.* [15], Prosperetti *et al.* [90]) le taux d'évaporation ne dépend que l'état thermodynamique de l'interface ce qui découple complètement le liquide de la phase vapeur.

2.2 Approximation de lubrification

C'est à partir d'ici qu'il convient de se restreindre aux écoulements quasi-parallèles afin d'obtenir des relations approchées décrivant les films minces, pour lesquels on s'attend à ce que l'échelle typique λ des variations spatiales parallèles au substrat soient beaucoup plus petites que celle des variations perpendiculaires à ce dernier (i.e. l'épaisseur du film H). En introduisant le petit paramètre correspondant $\epsilon = H/\lambda$, il apparaît naturel de prendre pour variables spatiales adimensionnées $(\tilde{x}, \tilde{y}) = \epsilon(x, y)/H$ et $\tilde{z} = z/H$.

D'autre part, d'après (1), on voit que pour un fluide volatile l'échelle typique des vitesses normales au substrat est donnée par le rapport J/ρ . Si J_0 est la valeur typique du taux d'évaporation, on posera alors $\tilde{t} = (J_0/\rho H)t$ et $\tilde{v}_z = \rho v_z/J_0$. Pour les autres composantes de la vitesse, la relation de continuité impose les mises à l'échelle $\tilde{v}_{x,y} = \epsilon \rho v_{x,y}/J_0$. Si l'on note $\tilde{J} = J/J_0$, $\tilde{\nabla} = (H/\epsilon)\nabla$ et $\tilde{\mathbf{v}} = \epsilon(\rho/J_0)\mathbf{v}$, l'équation de conservation de la matière (2) devient

$$\frac{\partial \tilde{h}}{\partial \tilde{t}} + \tilde{\nabla} \cdot \left(\int_0^{\tilde{h}} \tilde{\mathbf{v}} d\tilde{z} \right) = -\tilde{J} \sqrt{1 + \epsilon^2 (\tilde{\nabla} \tilde{h})^2}. \quad (8)$$

Par analogie avec un écoulement parallèle décrit par $\frac{\partial}{\partial x}p = \mu \frac{\partial^2}{\partial z^2}v_x$, on est amené à définir les pressions et potentiels adimensionnés $(\tilde{p}, \tilde{\phi}) = \epsilon^2 \frac{\rho H}{J_0 \mu}(p, \phi)$ ainsi qu'un

⁸Précisément, $\mathbf{t}^u = (\mathbf{e}_u + \mathbf{e}_z \frac{\partial}{\partial u}h)/\sqrt{1 + (\frac{\partial}{\partial u}h)^2}$ ($u = x, y$) et $\kappa = \nabla^2 h / \{1 + (\nabla^2 h)^2\}^{3/2}$.

nombre de Reynolds évaporatif $Re = \frac{J_0 H}{\mu}$.

$$\epsilon^2 Re \left(\partial_{\tilde{t}} + (\tilde{\mathbf{v}} \cdot \tilde{\nabla}) + \tilde{v}_z \frac{\partial}{\partial \tilde{z}} \right) \tilde{\mathbf{v}} = -\tilde{\nabla}(\tilde{p} + \tilde{\phi}) + \left(\frac{\partial^2}{\partial \tilde{z}^2} + \epsilon^2 \tilde{\nabla}^2 \right) \tilde{\mathbf{v}} \quad (9)$$

$$\epsilon^4 Re \left(\partial_{\tilde{t}} + (\tilde{\mathbf{v}} \cdot \tilde{\nabla}) + \tilde{v}_z \frac{\partial}{\partial \tilde{z}} \right) \tilde{v}_z = -\frac{\partial}{\partial \tilde{z}}(\tilde{p} + \tilde{\phi}) + \epsilon^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \tilde{z}^2} + \epsilon^2 \tilde{\nabla}^2 \right) \tilde{v}_z \quad (10)$$

En écrivant de la même façon (cf. [80]) les conditions aux limites (5) pour le tenseur des contraintes visqueuses à l'interface, on trouve à l'ordre dominant

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} n^i n^j &\simeq 2 \frac{\mu J_0}{\rho H} \left(\frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial \tilde{z}} - \tilde{\nabla} \tilde{h} \cdot \frac{\partial \tilde{\mathbf{v}}}{\partial \tilde{z}} \right) \\ \sigma_{ij} n^i t_u^j &\simeq \frac{1}{\epsilon} \frac{\mu J_0}{\rho H} \frac{\partial \tilde{v}_u}{\partial \tilde{z}} \end{aligned}$$

soit, pour les contraintes normales

$$2\epsilon^2 \left(\frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial \tilde{z}} - \tilde{\nabla} \tilde{h} \cdot \frac{\partial \tilde{\mathbf{v}}}{\partial \tilde{z}} \right) \simeq \tilde{p} - Ca^{-1} \epsilon^4 \tilde{\nabla}^2 \tilde{h} + \epsilon^2 Re \frac{\rho}{\rho_g} \tilde{J}^2$$

où le nombre capillaire évaporatif est $Ca = \frac{J_0 \mu}{\gamma}$. En ce qui concerne les contraintes tangentielles à l'interface, on trouve

$$\frac{\partial \tilde{\mathbf{v}}}{\partial \tilde{z}} \simeq \tilde{\nabla} \tilde{\gamma}$$

où la tension de surface adimensionnée est $\tilde{\gamma} = \epsilon \frac{\rho}{\mu J_0} \gamma$. Nous omettons les tildes \sim dans la suite.

La limite de lubrification

A ce stade, nous disposons de trois équations pour le champ de vitesse dans le fluide munies des conditions aux limites sur le substrat et à l'interface. Elles sont pilotées par les trois paramètres de contrôle Re , Ca et $\frac{\rho}{\rho_g}$. Nous cherchons la solution de ce système dans la limite des grandes longueurs d'onde $\epsilon \rightarrow 0$. Si l'on suppose d'abord que $Re = \mathcal{O}(1)$ dans cette limite⁹, les termes inertiels disparaissent dans les équations de Navier-Stokes (9,10) :

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \mathbf{v} = \nabla(p + \phi) \quad (11)$$

$$\frac{\partial}{\partial z}(p + \phi) = 0 \quad (12)$$

ce qui montre que la quantité $p + \phi$ est constante dans l'épaisseur du film. Par contre, pour les conditions aux limites, on doit supposer $Ca = \mathcal{O}(\epsilon^4)$ et $\frac{\rho}{\rho_g} =$

⁹pour être rigoureux, on devrait introduire des développements en puissances de ϵ pour \mathbf{v} , v_z et p , obtenir des équations ordre par ordre pour ne conserver que celles qui gouvernent les termes dominants. Dans la suite, on ne distinguera pas (au niveau des notations) les solutions pour ϵ fini et pour $\epsilon = 0$.

$\mathcal{O}(\epsilon^{-2})$ pour conserver les effets capillaires et la force de recul à la traversée de l'interface. Ce choix d'approximation de lubrification correspond donc à une situation où le nombre capillaire est très petit et la densité du liquide très grande devant celle du gaz (ce qui est toujours vrai). On pose donc $\widetilde{Ca} = \epsilon^{-4}Ca$ et $\Lambda = \epsilon^2 Re \frac{\rho}{\rho_g}$, de sorte que \widetilde{Ca} et Λ soient d'ordre unité dans la limite $\epsilon \rightarrow 0$:

$$\mathbf{v}|_{z=0} = 0 \quad (13)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \mathbf{v}|_{z=h} = \nabla \gamma \quad (14)$$

$$-p|_{z=h} = \widetilde{Ca}^{-1} \nabla^2 h - \Lambda J^2 \quad (15)$$

En injectant la solution \mathbf{v} dans (8), nous obtenons l'équation de lubrification cherchée

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \nabla \cdot \left\{ \frac{1}{3} h^3 \nabla (\widetilde{Ca}^{-1} \nabla^2 h - \phi|_{z=h} - \Lambda J^2) + \frac{1}{2} h^2 \nabla \gamma \right\} = -J$$

Précisons que le terme de recul de vapeur, proportionnel à J^2 , est négligeable lorsque l'évaporation est lente.

En retournant aux quantités dimensionnées, on obtient une expression plus tractable et plus simple à interpréter physiquement :

$$\boxed{\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{1}{\mu} \nabla \cdot \left\{ \frac{1}{3} h^3 \nabla \left(\gamma \nabla^2 h - \phi|_{z=h} + \frac{\rho}{\rho_g} J^2 \right) + \frac{1}{2} h^2 \nabla \gamma \right\} = -\frac{J}{\rho}} \quad (16)$$

Bien que le système d'équations pour le champ de vitesse (11,12) soit linéaire¹⁰, la relation (16), qui peut être vue comme une moyenne sur l'épaisseur du film de l'écoulement, est fortement non-linéaire. C'est le prix à payer pour le passage des équations de Navier-Stokes à une équation d'interface (scalaire), plus commode à manipuler aussi bien analytiquement que numériquement. Par ailleurs, elle comporte des dérivées spatiales d'ordre élevé. D'ailleurs, lorsque le liquide joue le rôle de lubrifiant entre le substrat et une plaque élastique (Hosoi *et al.* [44]), le terme capillaire (en ∂_x^4) est remplacé par un terme élastique dont l'ordre de dérivation spatiale est augmenté d'une unité (en ∂_x^5).

L'équation (16) est le point de départ des études suivantes.

¹⁰il s'agit en fait de l'équation de Stokes avec l'épaisseur comme petite échelle.

Chapitre 3

Diffusion de la vapeur et instabilités de Marangoni

Ce chapitre concerne l'évaporation de liquides purs tels que l'eau et les alcanes (de l'hexane au nonane) dans une situation où les effets thermocapillaires sont importants. L'un des objectifs est d'expliquer l'apparition d'instabilités observées lors de la reculée de gouttelettes (FIG. 3.1) pour une certaine gamme de vitesse d'évaporation. Afin de prendre en compte les variations de la tension de surface, une équation pour le champ de température le long de l'interface est nécessaire. Pour quantifier le taux d'évaporation, le modèle que nous mettons en place comporte deux effets en compétition l'un par rapport à l'autre : le taux de transfert au travers de l'interface et la diffusion de la vapeur. Nous effectuons l'analyse de stabilité linéaire du film mince dans ce contexte général, l'analyse faiblement non-linéaire étant restreinte au régime limité par la diffusion.

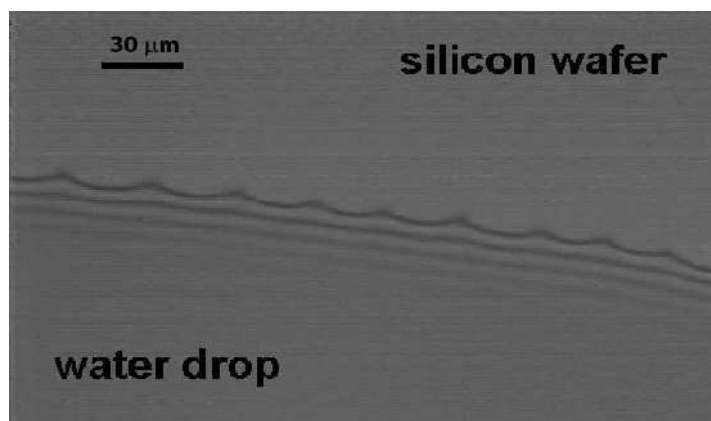


FIG. 3.1 – Evaporation d’une gouttelette d’eau pure sur un substrat en silicium. Le mouvement de rétraction de la ligne de contact se fait vers le bas. Photo C. Poulard [88]. On notera que les motifs observés en bord de goutte (interférométrie en incidence rasante) ont une longueur d’onde bien plus petite que le rayon de courbure de la ligne de contact.

Evaporation of a thin film: Diffusion of the vapour and Marangoni instabilities

By ERIC SULTAN, AREZKI BOUDAUD
AND MARTINE BEN AMAR

Laboratoire de Physique Statistique, Ecole Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, 75231 Paris
Cedex 05, France

(Received 25 April 2005)

The stability of an evaporating thin liquid film on a solid substrate is investigated within lubrication theory. The heat flux due to evaporation induces thermal gradients; the generated Marangoni stresses are accounted for. Assuming the gas phase at rest, the dynamics of the vapour reduces to diffusion. The boundary condition at the interface couples transfer from the liquid to its vapour and diffusion flux. The evolution of the film is governed by a lubrication equation coupled with the Laplace problem associated with quasi-static diffusion. The linear stability of a flat film is studied in this general framework. The subsequent analysis is restricted to diffusion-limited evaporation for which the gas phase is saturated in vapour in the vicinity of the interface. The stability depends then only on two control parameters, the capillary and Marangoni numbers. The Marangoni effect is destabilising whereas capillarity and evaporation are stabilising processes. The results of the linear stability analysis are compared with the experiments of Poulard *et al.* (2003) performed in a different geometry. In order to study the resulting patterns, an amplitude equation is obtained through a systematic multiple-scale expansion. The evaporation rate is needed and is computed perturbatively by solving the Laplace problem for the diffusion of vapour. The bifurcation from the flat state is found to be a supercritical transition. Moreover, it appears that the non-local nature of the diffusion problem unusually affects the amplitude equation.

1. Introduction

Since the pioneering studies of Thomson (1855), Marangoni (1865) and Bénard (1900), much attention has been devoted to the now called Marangoni instabilities. Thomson and Marangoni first proposed surface tension gradients as a cause for convection in liquids. The Marangoni effect consists in the variation of surface tension with temperature or liquid composition and drives this class of instabilities. The hexagonal patterns observed by Bénard (1900) in thin layers heated from below prompted a number of studies (for reviews, see Davis 1987; Schatz & Neitzel 2001). Recent research in this field has focused on the correct description of the gas above the fluid layer and of the deformability of the interface (VanHook *et al.* 1997; Golovin *et al.* 1997), or the effect of local heating (Miladinova *et al.* 2002; Kalliadasis *et al.* 2003; Yeo *et al.* 2003).

Marangoni effect can also be driven by evaporation. Many experimental situations of interest are reviewed by Berg, Boudart & Acrivos (1966). On the one hand, evaporation generates thermal gradients as the phase transformation requires latent heat. For spreading droplets of slightly volatile liquids, Redon, Brochard-Wyart & Rondelez (1992)

reported festoon instabilities near the contact line while Kavehpour *et al.* (2002) measured height fluctuations over the whole drop. Hegseth, Rashidnia & Chai (1996) observed vigorous interior flow in evaporating droplets of a volatile liquid. On the other hand, in the case of mixtures, a difference of the evaporation rate between components changes the relative concentrations at the interface and so generates surface tension gradients. Fournier & Cazabat (1992); Vuilleumier, Ego, Neltner & Cazabat (1995); Fanton & Cazabat (1998); Hosoi & Bush (2001) studied tears of wine and the associated convection rolls. Nguyen & Stebe (2002) showed instabilities induced by surfactants. This composition mechanism may enhance evaporation and is therefore useful in drying techniques (Marra & Huethorst 1991; O'Brien 1993; Matar & Craster 2001).

A comprehensive theoretical stability analysis of evaporating/condensing films was done by Burelbach, Bankoff & Davis (1988). They included vapour recoil and thermocapillarity, but as in subsequent studies (see Oron *et al.* 1997; Margerit *et al.* 2003; Merkt & Bestehorn 2003), the evaporation and condensation are governed by the departure from thermodynamic equilibrium at the interface. Within this framework evaporation is intrinsically destabilising as can be seen in Prosperetti & Plesset (1984) who did not consider Marangoni stresses. In the case of very thin films (Elbaum & Lipson 1994) microscopic forces may be destabilising as shown by Samid-Merzel, Lipson & Tannhauser (1998); Lyushnin, Golovin & Pismen (2002). It is worth noticing here that all models developed in these papers are one-sided: they do not account for the gas phase dynamics except through the boundary condition at the interface.

In contrast, Deegan *et al.* (1997, 1999) showed that evaporation of pinned water droplets is limited by diffusion of vapour in air, thus they explained the origin of coffee stains. Cachile *et al.* (2002) explained their experiments on freely receding evaporating droplets within the same framework. They also observed the drops of certain fluids to lose their axisymmetry and the contact line to become wavy (Poulard *et al.* 2003). These unexplained instabilities are among the motivations of the present study. In particular, the established one-sided model would always predict an instability for evaporation.

Our aim here is to generalize the one-sided study of Burelbach *et al.* (1988) for evaporating thin films by taking into account the diffusion of the vapour. In section 2, we build a model which includes both thermodynamically determined transfer of the molecules across the interface and diffusion of vapour in the gas phase. This generalises the two class of models presented above. We describe the liquid film within lubrication theory taking into account surface tension gradients and loss of mass. In section 3, we perform the full linear stability analysis of this system. Then we restrict to the diffusion limited regime which is relevant for the experiments of Poulard *et al.* (2003). We find the amplitude equation describing patterns above the instability onset. Eventually, in section 4, we compare our results with the experiments of Poulard *et al.* (2003).

2. The model

We consider the dynamics of a two-dimensional bi-layered liquid-gas system over a solid substrate (figure 1). The gas phase is a mixture of an inert gas and of the vapour of the liquid which is volatile. We assume that the gas phase is not saturated by the vapour so that the liquid evaporates. The typical corresponding experimental situation is that of a water layer evaporating in air. The latent heat needed for the phase transformation drives a heat flux to the interface in the liquid. The induced temperature variations may generate surface tension gradients.

The model derived below is built on the lubrication approximation for the liquid layer, and accounts for surface tension variations and loss of mass through evaporation. The

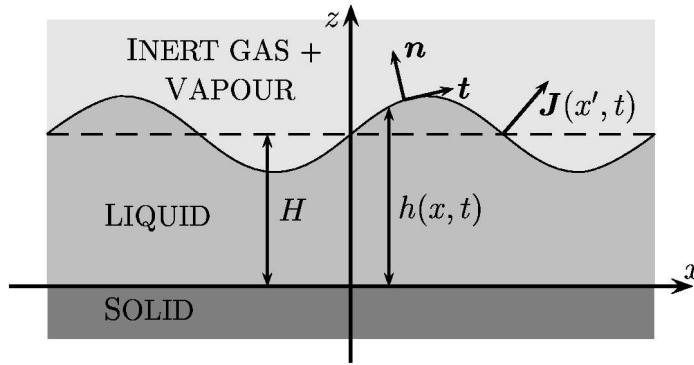


FIGURE 1. Geometry of the physical system.

gas phase is at rest; its dynamics is reduced to the diffusion of the vapour in the mixture. For a complete description of the system, the boundary conditions at the interface are needed and, in particular, the evaporation rate must be specified. Although this analysis is focused on evaporating films, it applies to the case of condensation as well.

The physical situation of interest is that of volatile liquids such as water and alkanes evaporating in air. A compilation of the physical parameters is given in table 1. The governing equations will be obtained within some approximations, which are relevant to these liquids and will be justified at the end of this section.

We restrict the study to a two dimensional system which coordinates are x along the substrate and z in the normal direction (figure 1). The state of the system is determined by the height $h(x, t)$ of the interface and the density $\rho(x, z, t)$ of vapour in the gas phase (both are functions of space and time). In the following, we write the equations describing the flow and heat diffusion in the liquid phase, diffusion in the gas phase and then the boundary conditions at the interface.

2.1. The liquid film

We consider a very thin film so that we work within the long-wavelength approximation (lubrication theory) where the typical height H is much smaller than the typical horizontal scale and we neglect gravity. Our starting point for the evolution of the thin film is a lubrication equation following Oron, Davis & Bankoff (1997)

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{h^3}{3\mu} \left[\gamma \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{J^2}{\rho_v} \right) \right] + \frac{h^2}{2\mu} \frac{\partial \gamma}{\partial x} \right\} = -\frac{J}{\rho_\ell} \quad (2.1)$$

where μ is the viscosity of the fluid and γ is the surface tension. The last term in the brackets comes from the shear stress due to surface tension gradients. The right-hand side corresponds to the volume loss through evaporation. ρ_ℓ is the liquid density, ρ_v the vapour density and J the mass flux across the interface. Let J_0 be the characteristic evaporation rate. The ratio $v_{\text{ev}} = J_0/\rho_\ell$ is the relevant velocity scale in the system. Vapour thrust comes from the back reaction of molecules leaving the liquid into the gas phase; it is a quadratic effect in the evaporation rate. Other forces such as Van der Waals are not included.

2.2. Surface tension gradient

To close equation (2.1) we first need to compute the surface tension gradient. We assume the substrate to be isothermal at a temperature T_{subs} . We use the standard linear equation

of state for the surface tension

$$\gamma(T) = \gamma_0 - \left| \frac{d\gamma}{dT} \right| (T - T_{\text{subs}}). \quad (2.2)$$

where $\gamma_0 = \gamma(T_{\text{subs}})$. This approximation is accurate on a large temperature range for most common liquids (not too close from a phase transition). We use the absolute value of $\frac{d\gamma}{dT}(T = T_{\text{subs}})$ as surface tension decreases with temperature for most liquids. The temperature field $T(x, z)$ satisfies the standard convection-diffusion equation in the liquid which reduces to $\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0$ in the long-wavelength approximation. Neglecting density, viscosity, thermal diffusivity and kinetic energy of the gas the energy balance at the interface gives the heat flux (Oron *et al.* 1997)

$$\kappa \frac{\partial T}{\partial z}(z = h(x)) = -\mathcal{L}_v J$$

\mathcal{L}_v being the vaporisation latent heat per unit mass, κ the thermal conductivity of the liquid. We obtain

$$T(z = h(x)) = -\frac{\mathcal{L}_v J(x)}{\kappa} h(x) + T_{\text{subs}} \quad (2.3)$$

Equations (2.2,2.3) result in

$$\gamma = \gamma_0 + \left| \frac{d\gamma}{dT} \right| \frac{\mathcal{L}_v}{\kappa} h J. \quad (2.4)$$

To close the system (2.1,2.4) one has to compute the evaporation rate J .

It will prove useful in the following to find an upper bound for the amplitude of the temperature variation on the interface. With the help of (2.3), we obtain: $\Delta T = \mathcal{L}_v J_0 \Delta h / \kappa$, Δh being the height fluctuations. The height fluctuations Δh are smaller than H . Thus, the reduced temperature $\frac{\Delta T}{T_{\text{subs}}}$ is bounded by $\theta = \frac{\mathcal{L}_v J_0}{\kappa} \frac{H}{T_{\text{subs}}}$, H being the characteristic thickness of the film. From table 2, we see that θ is very small for the liquids we are interested in.

2.3. The vapour

The gas phase is at rest, so that there is only diffusion of the vapour. We consider the limit of quasi-static diffusion where the characteristic diffusion time is much smaller than the characteristic evaporation time $H^2/D \ll H\rho_\ell/J_0$, D being the diffusion coefficient of the vapour in the gas phase. In terms of the Péclet number $Pe = v_{\text{ev}} \frac{H}{D}$, the latter condition is $Pe \ll 1$. Hence, the vapour concentration $\rho(x, z, t)$ (local number of particles per unit volume in the gas phase) is a solution of Laplace's equation:

$$\nabla^2 \rho = 0 \quad (2.5)$$

$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ being the 2D-Laplacian.

The gas phase is not saturated by the vapour. This condition is enforced by a constant diffusion rate at infinity

$$\frac{\partial \rho}{\partial z} \sim -\frac{J_0}{D}, \quad z \rightarrow +\infty. \quad (2.6)$$

Experimentally, either the gas is pumped at the top of the container (Mancini & Maza 2003) or the temperature of a top plate is fixed (VanHook *et al.* 1997). In both situations, the gas density is imposed at a certain height above the film, which induces a density gradient. Here, we impose the value of this gradient assuming that the height of the gas phase is much larger than other lengths in the system.

To solve (2.5) a boundary condition at the interface is needed. It is obtained in the next subsection.

2.4. Evaporation rate

The vapour and the liquid are coupled through the evaporation rate. The kinetic theory leads to a linear constitutive relation between the mass and the departure from equilibrium at the interface, known as the Hertz-Knudsen relation Prosperetti & Plesset (1984).

$$\mathbf{J}_{\text{mol}} = \alpha \sqrt{\frac{k_B T_{\text{int}}}{2\pi M}} (\rho_v^{\text{eq}}(T_{\text{int}}) - \rho|_{\text{int}}) \mathbf{n} \quad (2.7)$$

where M is the molecular weight, ρ_v^{eq} is the density of the gas at the liquid/gas co-existence, $\rho|_{\text{int}} = \rho(z = h(x))$ is the gas density at the interface, k_B is the Boltzmann constant, α is the accommodation coefficient (close to unity) and \mathbf{n} is the outward normal to the interface. We note $v_{\text{th}} = \alpha \sqrt{\frac{k_B T_{\text{int}}}{2\pi M}}$ which is a typical kinetic velocity.

In the gas phase, the vapour mass flux, related to the departure from uniform vapour density is given by:

$$\mathbf{J} = -D \nabla \rho. \quad (2.8)$$

Due to the continuity of the normal evaporative flux at the interface, we have

$$-D(\mathbf{n} \cdot \nabla) \rho|_{\text{int}} = v_{\text{th}}(\rho^{\text{eq}}(T_{\text{int}}) - \rho|_{\text{int}}). \quad (2.9)$$

Writing a linear temperature dependant equation of state and using (2.3), one obtains for the equilibrium density at the interface:

$$\rho^{\text{eq}}(T) = \rho^{\text{eq}}(T_{\text{subs}}) - \frac{d\rho_{\text{eq}}}{dT} \frac{\mathcal{L}_v}{\kappa} h J.$$

Thus, the boundary condition at the interface (2.9) may be rewritten as:

$$-D \left(1 + v_{\text{th}} \frac{d\rho_{\text{eq}}}{dT} \frac{\mathcal{L}_v}{\kappa} h \right) (\mathbf{n} \cdot \nabla) \rho|_{\text{int}} = v_{\text{th}}(\rho^{\text{eq}}(T_{\text{subs}}) - \rho|_{\text{int}}). \quad (2.10)$$

This is a mixed boundary condition in the sense that it relates the value of the density and its normal gradient at the interface. It corresponds to the conservation of the mass i.e the equality of the evaporation rate and the mass flux in the gas. It includes both diffusion and transfer across the interface which were used separately in the litterature (see subsections 2.6, 2.7 and 4.1).

2.5. Governing equations. Non dimensional parameters

For the rescaling of the equations, we choose the typical thickness H of the liquid layer, the characteristic evaporation time $H/v_{\text{ev}} = H\rho_\ell/J_0$, the mass flux far from the substrate J_0 and the $J_0 H/D$ as units, respectively, of length, time, evaporation rate and density of vapour in the gas phase. We make the substitutions $h \rightarrow H\tilde{h}$, $x \rightarrow H\tilde{x}$, $z \rightarrow H\tilde{z}$, $J \rightarrow \rho_\ell v_{\text{ev}} \tilde{J}$, $\rho \rightarrow \rho^{\text{eq}}(T_{\text{subs}}) + \tilde{\rho}(J_0 H/D)$ in equations (2.1,2.4) and (2.5,2.6,2.10). The lubrication equation becomes

$$\frac{\partial \tilde{h}}{\partial \tilde{t}} + Ca^{-1} \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \left\{ \frac{\tilde{h}^3}{3} \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \left(\frac{\partial^2 \tilde{h}}{\partial \tilde{x}^2} + \Lambda \tilde{J}^2 \right) + Ma \frac{\tilde{h}^2}{2} \frac{\partial(\tilde{h}\tilde{J})}{\partial \tilde{x}} \right\} = -\tilde{J} \quad (2.11)$$

where we have introduced $Ca = \frac{\mu v_{\text{ev}}}{\gamma_0}$, $Ma = H v_{\text{ev}} \rho_\ell \frac{\mathcal{L}_v}{\kappa} \frac{1}{\gamma_0} \left| \frac{d\gamma}{dT} \right|$ and $\Lambda = \frac{\rho_\ell^2 v_{\text{ev}}^2 H}{\rho_v \gamma_0}$ respectively the *capillary*, the *Marangoni* and the *vapour thrust* numbers. The Laplace problem reads

$$\tilde{\nabla}^2 \tilde{\rho} = \frac{\partial^2 \tilde{\rho}}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 \tilde{\rho}}{\partial \tilde{z}^2} = 0 \quad (2.12)$$

	Water	Nonane	Octane	Heptane	Hexane
ρ_ℓ (kg/m ³)	1000	717	699	682	656
\mathcal{L}_v (J/kg)	$2.4 \cdot 10^6$	$3.18 \cdot 10^5$	$3.82 \cdot 10^5$	$3.21 \cdot 10^5$	$3.22 \cdot 10^5$
γ (kg/s ²)	$7.20 \cdot 10^{-2}$	$22.38 \cdot 10^{-3}$	$21.77 \cdot 10^{-3}$	$20.31 \cdot 10^{-3}$	$18.42 \cdot 10^{-3}$
μ (kg/m/s)	$8.9 \cdot 10^{-4}$	$6.65 \cdot 10^{-4}$	$5.08 \cdot 10^{-4}$	$3.87 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$
$\frac{d\rho^{\text{eq}}}{dT}$ (kg/m ³ /K)	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$5.3 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$2.7 \cdot 10^{-2}$
$ \frac{d\gamma}{dT} $ (kg/s ² /K)	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$9.4 \cdot 10^{-5}$	$9.53 \cdot 10^{-5}$	$9.80 \cdot 10^{-5}$	$1.02 \cdot 10^{-4}$
v_{ev} (m/s)	$0.48 \cdot 10^{-6}$	$0.2 \cdot 10^{-6}$	$0.6 \cdot 10^{-6}$	$2.2 \cdot 10^{-6}$	$6.8 \cdot 10^{-6}$
v_{th} (m/s)	148	52	55	58.8	63.3
κ (kg.m/s ³ /K)	0.60	$1.31 \cdot 10^{-1}$	$1.28 \cdot 10^{-1}$	$1.23 \cdot 10^{-1}$	$1.20 \cdot 10^{-1}$
D_{air} (m ² /s)	$1.9 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$

TABLE 1. Values of physical parameters for different fluids at $P = 1$ atm and $T = 25^\circ\text{C}$ (Lide 1995): liquid density ρ_ℓ , latent heat \mathcal{L}_v , surface tension γ , liquid viscosity μ , temperature derivative of gas density at equilibrium $\frac{d\rho^{\text{eq}}}{dT}$, temperature derivative of surface tension $\frac{d\gamma}{dT}$, evaporation velocity v_{ev} , thermal (kinetic) velocity v_{th} , thermal conductivity of the liquid κ and diffusion coefficient of the vapour in air D_{air} . v_{ev} is estimated from the experiments on evaporating drops Poulard *et al.* (2003) using the formula $v_{\text{ev}} = j_0/R$ where j_0 is the evaporation parameter and R is the drop radius; the diffusion coefficient in air D_{air} is roughly estimated using kinetic theory; using Clapeyron relation, we have $\frac{d\rho^{\text{eq}}}{dT} = \frac{\rho^{\text{eq}}}{P} \frac{\mathcal{L}_v}{T\Delta v} - \frac{\rho^{\text{eq}}}{T}$ where Δv is the volume change associated with the vaporization and ρ^{eq} is evaluated using the vapour pressure at saturation under 1 atm (Lide 1995).

with the two boundary conditions

$$(1 + \chi\tilde{h})(\mathbf{n} \cdot \tilde{\nabla})\tilde{\rho}|_{\text{int}} = Pe_k\tilde{\rho}|_{\text{int}} \quad \text{and} \quad \lim_{\tilde{z} \rightarrow +\infty} \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial \tilde{z}} = -1. \quad (2.13)$$

where $Pe_k = \frac{v_{\text{th}}H}{D}$ is a kinetic Péclet number and $\chi = Hv_{\text{th}} \frac{\mathcal{L}_v}{\kappa} \frac{d\rho^{\text{eq}}}{dT}$ is called the thermal expansion number.

The evaporation rate is given by

$$\tilde{J} = -(\mathbf{n} \cdot \tilde{\nabla})\tilde{\rho}|_{\text{int}} \quad (2.14)$$

which is the non dimensional version of (2.8).

2.6. The one-sided limit

The evolution equation given by Burelbach *et al.* (1988); Oron *et al.* (1997) can be recovered as a particular limit of our model. The case of no diffusion corresponds to the limit of small Pe_k . Introducing a new scaling for the density $\hat{\rho} = \tilde{\rho}Pe_k/\chi$, we find that $\hat{\rho}$ satisfies the Laplace equation (2.12) with the boundary conditions

$$\tilde{J}(1 + \chi\tilde{h}) = -\chi\hat{\rho}|_{\text{int}} \quad \text{and} \quad \lim_{\tilde{z} \rightarrow +\infty} \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial \tilde{z}} = -\frac{Pe_k}{\chi}. \quad (2.15)$$

In the limit $Pe_k \rightarrow 0$, the boundary condition at infinity yields a uniform density distribution $\hat{\rho} = \text{Cst}$. The lubrication equation reads

$$\frac{\partial \tilde{h}}{\partial \tilde{t}} + \frac{1}{Ca} \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \left\{ \frac{\tilde{h}^3}{3} \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \left[\frac{\partial^2 \tilde{h}}{\partial \tilde{x}^2} + \Lambda \left(\frac{\hat{\rho}}{\chi(1 + \chi\tilde{h})} \right)^2 \right] - Ma \frac{\tilde{h}^2}{2} \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \left(\frac{\tilde{h}\hat{\rho}}{\chi(1 + \chi\tilde{h})} \right) \right\} = \frac{\hat{\rho}}{\chi(1 + \chi\tilde{h})} \quad (2.16)$$

where J has been eliminated using (2.15). Equation (2.16) is the same as the equation obtained by Burelbach *et al.* (1988) up to a choice in scalings, when omitting the disjoining pressure term.

Number	Definition	Signification	Water	Nonane	Octane	Heptane	Hexane
$Ca (\times 10^{-8})$	$\frac{\mu v_{ev}}{\gamma}$	viscous stresses	0.6	0.6	1.4	4.2	11
$Ma (\times 10^{-6})$	$H \frac{\mathcal{L}_v v_{ev} \rho_\ell}{\kappa \gamma} \left \frac{d\gamma}{dT} \right $	capillary stresses Marangoni stresses	0.7	0.3	1.1	3.8	13
$Pe (\times 10^{-9})$	$v_{ev} \frac{H}{D}$	evaporation time diffusion time	4.9	2.0	6.1	22	69
Pe_k	$v_{th} \frac{H}{D}$	kinetic time diffusion time	1.5	3.5	3.7	3.9	4.2
χ	$v_{th} \frac{d\rho^{eq}}{dT} \frac{\mathcal{L}_v H}{\kappa}$	density fluctuations	0.16	0.05	0.20	0.38	1.03
$\frac{Pe_k}{\chi}$	$\frac{\kappa}{D(d\rho^{eq}/dT)\mathcal{L}_v}$	diffusion limited v.s. one-sided regime	9.4	70	18.5	10.3	4.1
$\theta (\times 10^{-6})$	$\rho_\ell v_{ev} \frac{\mathcal{L}_v}{\kappa} \frac{H}{T_{subs}}$	temperature fluctuations	1.3	0.4	1.1	4.0	12
$\Lambda (\times 10^{-11})$	$\frac{\rho_\ell^2 v_{ev}^2 H}{\rho_v \gamma_0}$	vapour thrust capillarity	2.8	0.6	1.9	9.0	31

TABLE 2. Typical values for the non-dimensional parameters.

2.7. The pure diffusion limit

We now consider the opposite limit $Pe_k \rightarrow \infty$ which we refer to as *diffusion limited regime*. The boundary conditions (2.13) for the Laplace problem (2.12) become

$$\tilde{\rho}|_{\text{int}} = 0 \quad \text{and} \quad \lim_{\tilde{z} \rightarrow +\infty} \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial \tilde{z}} = -1. \quad (2.17)$$

It appears that the gas is saturated in vapour immediately above the interface (in dimensional quantities, $\rho|_{\text{int}} = \rho^{eq}(T_{\text{subs}})$) and that evaporation is limited by diffusion. This boundary condition was used in the study of evaporating droplets by Deegan *et al.* (1997, 1999); Poulard *et al.* (2003); Cachile *et al.* (2002). The Laplace problem has an electrostatic equivalent: the one of finding the electric potential (ρ) with an imposed electric field (\mathbf{J}_0) at infinity and a fixed constant potential on a deformed plane. The sharp edge effect implies a larger evaporation rate at crests which tends to restore the flat state so evaporation is a stabilising mechanism in the diffusion limited regime.

2.8. Discussion

The evaluation of the relevant dimensionless parameters for water and different alkanes (table 2) shows that the limits $Pe \rightarrow 0$, $\theta \rightarrow 0$ and $\Lambda \rightarrow 0$ are reasonable. The smallness of the Péclet number Pe ensures that the time needed to build up the concentration profile above the film is much smaller than the characteristic time for the motion of the interface, so that stationary diffusion is a good approximation. The smallness of the reduced temperature θ allows a linear approximation for the gas density at the interface. The relevant physics is therefore contained in the values of the capillary, the Marangoni, the kinetic Péclet and the thermal expansion numbers (Ca, Ma, Pe_k, χ). Other mechanisms, such as molecular interactions, are neglected.

The closed system to be studied consists in the lubrication equation (2.11) coupled to a Laplace problem (2.12, 2.13). This unusual coupling comes from evaporation which relates the film mass loss to the gradient of the vapour concentration. This induces non-locality in the lubrication equation as the mass loss is a function of the whole shape of the interface. To simplify notations, we drop from now on the tildes for the rescaled variables.

3. Stability of the flat interface

Equations (2.11,2.12) have as solution for the film thickness $h(x, t) = 1 - t$ and gas density $\rho(x, z, t) = -z + C - (1 - \chi/Pe_k)t$ with $C = (Pe_k - 1 - \chi)/Pe_k$. As this base state is non stationary, linearisation of the equations gives a non autonomous partial differential equation, so that standard linear stability (modal) analysis should not apply. For simplicity, we assume from now on that the base state is $h(x, t) = 1$ and $\rho(x, z, t) = -z + C$, which amounts to adding a volume source v_{ev} in the right-hand side of equation (2.1), as this source compensates exactly for the loss of mass at infinity. This also amounts to a quasi-steady approximation for which evaporation is sufficiently slow so that the thickness of the layer remains approximately constant during the growth of unstable modes.

3.1. Full linear stability analysis

We study the stability of the flat state by seeking solutions of equations (2.11,2.14) in the form:

$$h = 1 + \delta h, \quad \rho = C - z + \delta \rho, \quad J = 1 + \delta J.$$

After linearisation, those equations admit Fourier-mode solutions of wavenumber k and growth rate Ω : $\delta h = A e^{\Omega t} e^{ikx} + \text{c.c}$ (c.c stands for the complex conjugate of the preceding term); we now compute the corresponding $\delta \rho$ and δJ . To begin with, as a harmonic function, $\delta \rho$ has to be of the form $B e^{ikx} e^{-|k|z} + \text{c.c}$ (B is a complex valued function of k), where the absolute value must be taken in order to ensure vanishing $\delta \rho$ at $z \rightarrow +\infty$. The boundary condition (2.13) at the interface gives at linear order $\delta \rho|_{z=1} = \frac{Pe_k - \chi}{|k|(\chi + 1) + Pe_k} \delta h$. Hence, we can compute $B(k)$

$$\delta \rho = \frac{Pe_k - \chi}{|k|(\chi + 1) + Pe_k} \delta h e^{-|k|(z-1)} + \text{c.c.}$$

From (2.14) we get the perturbed evaporation rate $\delta J = -\frac{\partial}{\partial z} \delta \rho|_{z=1}$. Plugging in (2.11) and dropping non-linear contributions gives the dispersion relation:

$$\Omega(k) = -\frac{1}{3Ca} k^4 + \frac{Ma}{2Ca} k^2 - |k| \frac{Pe_k - \chi}{|k|(\chi + 1) + Pe_k}. \quad (3.1)$$

$\Omega(k)$ is growth rate of the wavenumber k ; if $\Omega(k) > 0$, then the perturbation grows and the corresponding mode is unstable. Evaporation can either stabilise or destabilise large wavelengths depending on the values of Pe_k and χ whereas capillarity stabilises short wavelengths; Marangoni effect drives the instability.

3.2. Transfer rate limited regime: linear stability analysis

In the limit $Pe_k \ll \min\{\chi, k, k\chi\}$, corresponding to the one-sided model, the dispersion relation (3.1) becomes

$$\Omega(k) = -\frac{1}{3Ca} k^4 + \frac{Ma}{2Ca} k^2 + \frac{\chi}{1 + \chi}. \quad (3.2)$$

meaning that the film is always unstable. This limit was studied in detail by Burelbach *et al.* (1988). In fact, it is a singular limit (the base state has a different form), and spurious effects arise at $k = 0$: equation (3.2) predicts exponential growth of a constant change in the film thickness. Accounting for the time dependance of the base state as done by Burelbach *et al.* (1988) corrects this artifact (it yields in particular $\Omega(0) = 0$) but does not change the unstable behaviour. Note that such spurious effects do not arise for the general case corresponding to (3.1) for which $\Omega(0) = 0$.

Evaporation instability in a thin film

9

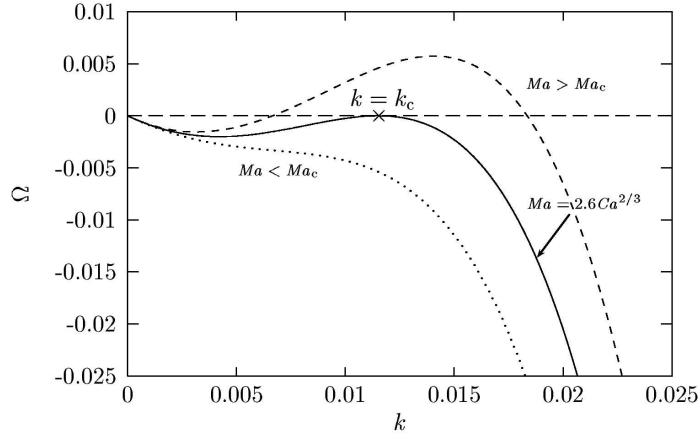


FIGURE 2. Diffusion-limited regime: growth rate Ω of the mode of wave number k (dimensionless quantities) for three typical value of the Marangoni number Ma . We have chosen here a capillary number $Ca = 10^{-6}$.

3.3. Diffusion limited regime: linear stability analysis

We now consider the opposite limit $Pe_k \gg \max\{\chi, k\}$ which is reasonable given the experimental parameters. In this regime the dispersion relation (3.1) becomes

$$\Omega(k) = -\frac{1}{3Ca}k^4 + \frac{Ma}{2Ca}k^2 - |k|. \quad (3.3)$$

The last term shows again that evaporation stabilises long wavelengths in this regime (figure 2). The absolute value of the wavenumber k comes from quasi-static diffusion. Such a non-analyticity in the dispersion relation is well-known in the context of diffusive growth (see e.g. Langer 1980). The relevant control parameters are the capillary and Marangoni numbers. Suppose that Ca is fixed; when the Marangoni number Ma is small, there is no unstable mode. The first unstable wave number k_c (marginally stable mode) appears when the Marangoni number reaches a critical value Ma_c such that $\Omega(k = k_c) = 0$ and $\frac{d}{dk}\Omega(k = k_c) = 0$. Solving this system, we obtain

$$\begin{cases} Ma_c = 18^{1/3} Ca^{2/3} \\ k_c^2 = \frac{Ma_c}{2} \end{cases} \quad (3.4)$$

for the critical parameters at the threshold.

The relevance of these results to the experiments is examined in the last section.

3.4. Diffusion limited regime: weakly non-linear analysis

The preceding linear stability analysis shows that the system may become unstable, it gives the most unstable wavelength and the instability threshold. However, predicting the nature of the transition or the observed patterns requires a more refined treatment. For instance, if the transition is discontinuous, the pattern might be very different from the linearly most unstable mode. This is why we perform a weakly nonlinear analysis close to the critical point. It is restricted to the diffusion limited regime (equations 2.11 and 2.12, 2.17).

In this analysis, nonlinear contributions to the evaporation rate are needed; they are

computed in appendix A:

$$\begin{aligned}
J[h] = & 1 - \frac{\partial}{\partial x} \mathcal{H}[h] + \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)^2 + \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} h + \frac{\partial}{\partial x} \mathcal{H} \left(h \frac{\partial}{\partial x} \mathcal{H}[h] \right) \right\} \\
& + \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)^2 \mathcal{H} \left[\frac{\partial h}{\partial x} \right] - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(h^2 \frac{\partial}{\partial x} \mathcal{H}[h] \right) - 2h \frac{\partial h}{\partial x} \mathcal{H} \left[\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right] \right. \\
& \quad \left. - \frac{\partial}{\partial x} \mathcal{H} \left(h \frac{\partial}{\partial x} \mathcal{H} \left(h \frac{\partial}{\partial x} \mathcal{H}[h] \right) \right) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} \mathcal{H} \left[h^2 \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right] \right\} \\
& + \mathcal{O}(h^4).
\end{aligned} \tag{3.5}$$

where \mathcal{H} is the Hilbert transform (appendix B). Each successive correction to the base state is an integro-differential transform of the interface profile h ; this comes from the non-local nature of the Laplace problem.

We use a multi-scale expansion which is valid when the spatial Fourier spectrum of $h(x, t)$ is concentrated around k_c (see e.g. Manneville 1990). We look for an equation of evolution for the slowly varying function $A(X, T)$ such that $h(x, t) = A(X, T) \exp(ik_c x) + \text{c.c.}$ Formally, we use ϵ as an expansion parameter. We assume that h is a function of both the fast scales x, t and the slow scales $X = \epsilon x$, $T = \epsilon^2 t$. This choice for the slow scales is the natural one given that $\Omega(k)$ is maximum at k_c . We consider the neighbourhood of the marginal stability and we rescale the control parameter as

$$\Omega(k_c) = \epsilon^2 \omega(k_c).$$

From the chain rule for differentiation, we make the replacements

$$\partial_x \rightarrow \partial_x + \epsilon \partial_X, \quad \partial_t \rightarrow \partial_t + \epsilon^2 \partial_T.$$

We also assume that h can be expanded as

$$h(x, t) = 1 + \epsilon h_1(x, t) + \epsilon^2 h_2(x, t) + \dots$$

The procedure to obtain the amplitude equation (equation for $A(X, T)$) is quite standard and is detailed in appendix C. However the present case has the peculiarity that the expansion must be pursued up to order 6 as h_1 is found to vanish. This is due to the coupling between the evaporation rate and the $k = 0$ eigenmodes of the linearised evolution operator.

Taking the rescalings $X \rightarrow X/k_c$ and $T \rightarrow T/k_c$, neglecting terms of order k_c^2 and higher which is consistent with lubrication theory, the amplitude equation reads

$$\begin{aligned}
\frac{\partial A}{\partial T} = & \sigma A + \frac{3}{2} \frac{\partial^2 A}{\partial X^2} - 2i \frac{\partial^3 A}{\partial X^3} - \frac{1}{2} \frac{\partial^4 A}{\partial X^4} - \frac{45}{8} |A|^2 A \\
& + \frac{3}{2} k_c A \left\{ \mathcal{H} \iint \left(\left\{ \sigma - \frac{\partial}{\partial T} \right\} \mathcal{H} + \frac{\partial}{\partial X} \right) |A|^2 + 2i \int \mathcal{H} \left[A \frac{\partial \bar{A}}{\partial X} \right] - 4i \mathcal{H}[|A|^2] \right\}
\end{aligned} \tag{3.6}$$

the control parameter being

$$\sigma = 2 \frac{Ca - Ca_c}{Ca_c} + \frac{3}{2} \frac{Ma - Ma_c}{Ma_c}. \tag{3.7}$$

As far as we are aware of, this non-local kind of amplitude equation has not been derived before. The non-local terms are important for large amplitude patterns or for finite size systems.

The solution $A = 0$ of the amplitude equation becomes unstable when $\sigma > 0$ (which is consistent with the linear stability). When $\sigma > 0$, there are stationary solutions of the form $A(X, T) = A_0 \exp(iQX)$ with $\sigma = 45/8 |A_0|^2 + 3/2 Q^2 + 2 Q^3 + 1/2 Q^4$. They correspond to a stationary pattern with thickness fluctuation $h(x, t) = A_0 \exp\{i(k_c +$

$Q)x\}$, which is modulated around the critical wavenumber k_c . Thus, as the prefactor of $|A|^2 A$ is negative, the transition from the flat state ($A = 0$) to a state with height fluctuations is a supercritical (continuous) pitchfork bifurcation in contrast with the studies of Krishnamoorthy *et al.* (1995), VanHook *et al.* (1997) or Thiele & Knobloch (2004) on heated fluid layers.

4. Discussion

4.1. Transfer rate limited versus diffusion limited evaporation

We obtained (2.9) as a boundary condition prescribed at the interface combining both the transfer rate across the interface and the diffusion of the vapour in the gas phase. This boundary condition might be simplified in two distinct limits according to the values of the kinetic Péclet number and the thermal expansion number. These two limits have been used separately in the literature; however, it has been overlooked that they fall within a general framework, although Margerit *et al.* (2003) have treated vapour diffusion in the case of no evaporation.

In the first limit, $Pe_k \ll \min\{\chi, k, k\chi\}$, the evaporation process is limited by the transfer of molecules across the interface. The diffusion of the vapour can be ignored and the classical Hertz-Knudsen (2.7) relation gives the evaporation rate. It is worth noticing here that transfer-limited evaporation is always destabilising, if the free surface undergoes a small shape perturbation, liquid portions that are closer to (resp. farther from) the substrate evaporate faster (resp. slower) and the disturbance is amplified. The so-called one-sided models for evaporating layers (Prosperetti & Plesset 1984; Burelbach *et al.* 1988; Samid-Merzel *et al.* 1998; Lyushnin *et al.* 2002; Margerit *et al.* 2003; Merkt & Bestehorn 2003) correspond to this limit as they do not consider the dynamics of the gas phase and so discard vapour diffusion.

In the second limit, $Pe_k \gg \max\{\chi, k\}$, the evaporation process is limited by the diffusion of the vapour in the gas phase. The gas phase is saturated in vapour immediately above the interface and the evaporation flux is given by the Fick relation (2.8). The electrostatic analogue of the Laplace problem for the vapour density, and the related sharp edge effect (Deegan *et al.* 1997) show that the evaporation rate is larger at bumps hence diffusion limited evaporation is stabilising. The study of evaporating droplets by Deegan *et al.* (1999) and Cachile, Benichou, Poulard & Cazabat (2002) fall within this approximation.

It appears that this second limit is of large validity. Indeed, the ratio Pe_k/χ which depends only on the nature of the fluid is the range 4–70 for the fluids considered here, whereas $Pe_k > 1$ (a more restrictive condition) as soon as the thickness is larger than $D/v_{th} \sim 0.1 \mu\text{m}$, which is the thickness scale determined by the diffusivity of vapour D and the thermal velocity v_{th} .

4.2. Comparison with experiments on evaporating droplets

We turn now to the experimental relevance of our analysis. Despite the number of theoretical studies on evaporating thin films, very few experiments have been conducted. Redon *et al.* (1992), Kavehpour *et al.* (2002) and Poulard *et al.* (2003) observed instabilities in the shape of evaporating droplets. In the first set of experiments (Kavehpour *et al.* 2002; Redon *et al.* 1992), the spreading of drops of silicon oils was studied. As silicon oils have a very low volatility, evaporation rate is small and the shear stress associated with the spreading is important. In the second set of experiments (Poulard *et al.* 2003) evaporation sets the velocity scale. This is why we focus on this latter set. We stress that the geometry of a droplet is different from that of a constant thickness film analysed in

	Ca	Ma	$Ma_c(Ca)$	Ma_c/Ma
Water	$5.90 \cdot 10^{-9}$	$6.66 \cdot 10^{-7}$	$8.59 \cdot 10^{-6}$	12.9
Nonane	$5.94 \cdot 10^{-9}$	$2.89 \cdot 10^{-7}$	$8.60 \cdot 10^{-6}$	30
Octane	$1.4 \cdot 10^{-8}$	$1.10 \cdot 10^{-6}$	$1.52 \cdot 10^{-5}$	13.8
Heptane	$4.19 \cdot 10^{-8}$	$3.76 \cdot 10^{-6}$	$3.16 \cdot 10^{-5}$	8.4
Hexane	$1.11 \cdot 10^{-7}$	$1.33 \cdot 10^{-5}$	$6.05 \cdot 10^{-5}$	4.55

TABLE 3. Values of the control parameters (Ca , Ma) for different volatile fluids and comparison with the instability threshold in the diffusion limited regime.

this paper so that only a semi-quantitative comparison between the experiments and the present theory is possible.

Poulard *et al.* (2003) studied receding evaporating drops of water and alkanes on smooth substrates. The data in tables 1 and 2 corresponds to this experimental situation. For water, heptane and hexane the drop loses its axisymmetry and develops a regular wavy pattern near the contact line : the height fluctuates with a well-defined wavenumber. No instabilities are observed neither with octane nor nonane. We now compare with the stability analysis in the diffusion limited regime (3.4). This comparison requires the choice of a thickness lengthscale; we retain the typical thickness of the unstable region, $h \sim 200$ nm. We estimate the typical evaporation rate in this zone using $J(r) = J_0/\sqrt{1 - (r/R)^2}$ (Deegan *et al.* 1999), R is the drop radius and r is the distance to the drop axis. In the experiments, the radius R is of order 0.5 mm and the size of the unstable zone is $R - r \sim 5$ μ m. According to table 3 droplets of all fluids are stable. Because of the difference in geometries we cannot conclude directly on the stability. We should only compare the relative values of the ratio Ma_c/Ma between different fluids. This ratio is of order one meaning that the distance to the threshold is small. Moreover, the fluids can be sorted from the less stable to the most stable as: hexane, heptane, water, octane and nonane. This compares well with the experiments: festoon patterns have been observed with hexane, heptane and water and none with octane and nonane. However, caution should be taken with water as evaporating droplets of water have an anomalous retraction velocity (Poulard *et al.* 2003). Equation (3.4) gives as wavelengths $\lambda_{\text{Heptane}} \simeq 320$ μ m and $\lambda_{\text{Water}} \simeq 600$ μ m which are an order of magnitude larger than the experimental $\lambda_{\text{Heptane}} \simeq 50$ μ m and $\lambda_{\text{Water}} \simeq 30$ μ m. To summarize, the comparison with experiments is satisfying as we predict an instability threshold in contrast with the one-sided model (see section 3.2), and we find that the stability increases with the weight of the alkane.

4.3. Main results

In this paper, we constructed a two-sided model for evaporating thin liquid films. In order to predict quantitatively the evaporation rate, we have considered both transfer rate across the interface and diffusion of the vapour in the gas phase. The experiments of Poulard *et al.* (2003) motivated the study of the regime for which evaporation is diffusion-limited. In this context, the system describing the evolution of the height profile h couples the lubrication of the substrate by the thin film to the diffusion of its vapour in the gas phase. Using a linear stability analysis, we predicted an instability threshold and classified the stability for different liquids, in agreement with the experiments. The results of the linear stability analysis are not too far from Poulard *et al.* (2003) experiments on evaporating droplets. To push the comparison further, it would be interesting to perform experiments on extended flat films. The weakly nonlinear analysis lead to the prediction

of a continuous transition from the flat state, so that the formation of dry patches is not expected in the diffusion limited regime.

Moreover, the diffusion equation confers a non-local aspect to the dynamics of the film which is found to persist in the amplitude equation (3.6) established within a weakly nonlinear study. This property was unexpected and contrasts with Friedrichs & Engel (2003) results on the Rosensweig instability of magnetic fluids; it originates from the presence of uniform profiles in the null-space of the linearised evolution operator (see appendix C).

This study suggests investigation of more complicated situations such as when both transfer rate and diffusion of the vapour are important (i.e. when Pe_k has a finite value), in the non-linear regime. As analytical extensions to the present study seem difficult, numerical computations of the complete two-sided model would allow the investigation of effects such as the non-stationary of the base state, the finite extension of the system, three dimensional patterns or the geometry of a droplet. Consequences of the non-local terms should also be interesting to further study.

We are very grateful to Anne-Marie Cazabat and Christophe Poulard for getting us interested in the stability of evaporating droplets.

Appendix A. The evaporative flux. Electrostatic analogy.

This appendix is devoted to the perturbative treatment of the Laplace problem associated with the diffusion limited regime

$$\begin{cases} \nabla^2 \rho = 0 & (z > h(x)) \\ \rho(x, h(x)) = 0 \\ \frac{\partial \rho}{\partial z}(x, z = +\infty) = -1 \end{cases}$$

where $h = h(x)$ is a given regular (bounded and differentiable) function. Precisely, the point is to compute $-(\mathbf{n} \cdot \nabla)\rho|_{z=h(x)^+}$.

A.1. Vortex sheet formalism

Using electrostatic terminology, the problem is to find the electric field \mathbf{J} immediately above a deformed charged plane. Introducing a superficial charge distribution $\rho = \sigma(x)\delta(z - h(x))$ ($\delta(z - a)$ is a Dirac mass concentrated at the point $z = a$), one can write the integral representation:

$$\mathbf{J}(x, z) = \int \sigma(x') \frac{(x - x')\mathbf{e}_x + (z - h(x'))\mathbf{e}_z}{(x - x')^2 + (z - h(x'))^2} d\ell(x') \quad (z \neq h(x)) \quad (\text{A } 1)$$

$d\ell = \sqrt{1 + (\frac{dh}{dx})^2} dx$ being the arc-length element.

At the interface, two boundary conditions are prescribed. To begin with, according to Gauss theorem, the field has a normal discontinuity

$$(\mathbf{J}^+ - \mathbf{J}^-) \cdot \mathbf{n} = 2\pi\sigma \quad (\text{A } 2)$$

where \mathbf{J}^+ (resp. \mathbf{J}^-) stands for the field just above (resp. below) the interface $z = h(x)$. Moreover, the tangential component has to vanish in order to fulfil the condition $\rho(x, h(x)) = 0$:

$$\mathbf{J}^+ \cdot \mathbf{t} = \mathbf{J}^- \cdot \mathbf{t} = 0 \quad (\text{A } 3)$$

Now, setting $z = h(x)$ in (A 1), one has to take the Cauchy principal value (denoted as

PV) of the integral in order to get a well defined expression. This regularised integral is equal to the half-sum of \mathbf{J}^+ and \mathbf{J}^- so that the conditions (A 2,A 3) may be rewritten as:

$$J^+ = \pi\sigma + \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{dh}{dx}\right)^2}} \text{PV} \int \frac{\sigma(x')}{x - x'} \frac{-\frac{dh}{dx}(x) + \phi(x, x')}{1 + \phi(x, x')^2} d\ell(x') \quad (\text{A } 4)$$

and

$$\text{PV} \int \frac{\sigma(x')}{x - x'} \frac{1 + \frac{dh}{dx}(x)\phi(x, x')}{1 + \phi(x, x')^2} d\ell(x') = 0 \quad (\text{A } 5)$$

with $\phi(x, x') = \frac{h(x) - h(x')}{x - x'}$ and $J^+ = \mathbf{J}^+ \cdot \mathbf{n} = \|\mathbf{J}^+\|$.

A.2. Perturbative treatment

The general relation (A 5) implicitly gives the superficial charge σ as a function of h . Since the inversion is not possible analytically, we assume that the deflection from the flat plane h is weak; we introduce a small parameter η such as h is replaced by ηh (a possible choice is to set $\eta = \sup_x |h(x)|$) and write a perturbative expansion $\sigma = \sigma^{(0)} + \eta\sigma^{(1)} + \eta^2\sigma^{(2)} + \dots$. The $\eta = 0$ contribution corresponds to the plane interface for which the field is uniform; the boundary condition $\mathbf{J}(x, z = +\infty) = J^{(0)}\mathbf{e}_z$ readily gives $\sigma^{(0)} = J^{(0)}/\pi$. Solving (A 5) up to $\mathcal{O}(\eta^4)$, we find

$$\sigma[h] = \frac{J^{(0)}}{\pi} \left(1 + \eta^2 \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{dh}{dx} \right)^2 + h \frac{d^2h}{dx^2} + \frac{d}{dx} \mathcal{H} \left[h \frac{d}{dx} \mathcal{H}[h] \right] \right\} + \mathcal{O}(\eta^4) \right) \quad (\text{A } 6)$$

where \mathcal{H} is the Hilbert transform (see Appendix B).

The remaining step is simply to plug (A 6) into (A 4). Without having to compute further terms for $\sigma(x)$, we can express the evaporative flux expansion up to $\mathcal{O}(h^4)$. Setting $\eta = 1$, we find

$$\begin{aligned} J[h] = 1 - \frac{d}{dx} \mathcal{H}[h] + & \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{dh}{dx} \right)^2 + \frac{d^2h}{dx^2} h + \frac{d}{dx} \mathcal{H} \left(h \frac{d}{dx} \mathcal{H}[h] \right) \right\} \\ & + \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{dh}{dx} \right)^2 \mathcal{H} \left[\frac{dh}{dx} \right] - \frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} \left(h^2 \frac{d}{dx} \mathcal{H}[h] \right) - 2h \frac{dh}{dx} \mathcal{H} \left[\frac{d^2h}{dx^2} \right] \right. \\ & \left. - \frac{d}{dx} \mathcal{H} \left(h \frac{d}{dx} \mathcal{H} \left(h \frac{d}{dx} \mathcal{H}[h] \right) \right) - \frac{1}{2} \frac{d}{dx} \mathcal{H} \left[h^2 \frac{d^2h}{dx^2} \right] \right\} \\ & + \mathcal{O}(h^4). \end{aligned}$$

that is, the formula (3.5).

Appendix B. Hilbert transform

B.1. Definition and basic properties

Given a bounded function $f(x)$, we define the Hilbert transform with the usual conventions:

$$\mathcal{H}[f](x) = \frac{1}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_{|x-x'| > \varepsilon} \frac{dx' f(x')}{x' - x}$$

where we have taken the Cauchy principal value (symmetric limit) at $x' = x$. Useful properties are commutation with linear differential operators and the inversion relation

$\mathcal{H}^{-1} = -\mathcal{H}$. With this definition, the Hilbert transform is not defined for constant functions. However, one can remove the divergence at infinity by taking the principal values both at x and at infinity; the result is then $\mathcal{H}[\text{Cst}] = 0$. (Note that the inversion formula is not valid for constants.)

B.2. Hilbert transform and slow space varying amplitude

In the weakly non-linear analysis, we have to compute quantities of the form $\mathcal{H}[A(\epsilon x) e^{ikx}]$, with $0 < \epsilon \ll 1$. We want here to show that, up to a very good precision (for ϵ sufficiently small), we have the relation

$$\mathcal{H}[A(\epsilon x) e^{ikx}] = A(\epsilon x) \mathcal{H}[e^{ikx}] \quad (k \neq 0) \quad (\text{B } 1)$$

which means that the action of the Hilbert transform on a slowly modulated Fourier mode does not introduce, except if $k = 0$, non-localities (see Friedrichs & Engel 2003). In the next appendix, we make a substantial use of this property.

Since $A_\epsilon(x) = A(\epsilon x)$ varies significantly only if x has a variation of order $1/\epsilon$, the Fourier transform \hat{A}_ϵ of A_ϵ must be negligible outside of $(-\epsilon, \epsilon)$.

Let's first assume that the support of \hat{A}_ϵ (that is, the domain where it has non zero values) is included in $(-\epsilon, \epsilon)$. Then, using $\mathcal{H}[e^{ikx}] = i \operatorname{sgn}(k) e^{ikx}$ ($\operatorname{sgn}(k) = 1$ if $k > 0$), we have

$$\mathcal{H}[A_\epsilon(x) e^{ikx}] = i e^{ikx} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} dk' \hat{A}_\epsilon(k') \operatorname{sgn}(k' + k) e^{ik'x}.$$

Thus, (B 1) is proofed if we suppose $|k| > \epsilon$, that is, if ϵ is small enough.

If $\hat{A}_\epsilon = 0$ does not vanish outside of $(-\epsilon, \epsilon)$, one can show that, under the same hypothesis on k , to the first order in ϵ , the error on (B 1) is of the order of $\int_{1/\epsilon}^{\infty} |\hat{A}(k)| dk$.

Appendix C. Weakly non linear analysis

Here we detail the weakly non linear analysis leading to the amplitude equation (3.6). We consider the neighbourhood of the stability limit, so that we rescale the control parameter according to

$$\Omega(k_c) = \epsilon^2 \omega(k_c). \quad (\text{C } 1)$$

Plugging (3.5) into the lubrication equation (2.11), we obtain a closed integro-differential equation for the height profile h . We assume that h is a function of x, X, t, T (fast and slow scales) and admits the expansion $h = \epsilon h^{(1)} + \epsilon^2 h^{(2)} + \dots$. The derivatives are substituted according to

$$\partial_x \rightarrow \partial_x + \epsilon \partial_X, \quad \partial_t \rightarrow \partial_t + \epsilon^2 \partial_T. \quad (\text{C } 2)$$

It is convenient to separate the evolution operator into its linear contributions \mathcal{L} and non-linear ones \mathcal{N} . In particular, applying transformations (C 2) leads to the expansion

16

E. SULTAN, A. BOUDAUD, M. BEN AMAR

$\mathcal{L} = \mathcal{L}_c + \epsilon \mathcal{L}^{(1)} + \epsilon^2 \mathcal{L}^{(2)} + \epsilon^3 \mathcal{L}^{(3)} + \epsilon^4 \mathcal{L}^{(4)}$ with

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_c &= \frac{1}{3Ca} \partial_x^4 + \frac{Ma}{2Ca} (\partial_x^2 - \partial_x^3 \mathcal{H}) - \partial_x \mathcal{H}, \\ \mathcal{L}^{(1)} &= \left\{ \frac{4}{3Ca} \partial_x^3 + \frac{Ma}{2Ca} (2\partial_x - 3\partial_x^2 \mathcal{H}) - \mathcal{H} \right\} \partial_X, \\ \mathcal{L}^{(2)} &= \left\{ \frac{2}{Ca} \partial_x^2 + \frac{Ma}{2Ca} (1 - 3\partial_x \mathcal{H}) \right\} \partial_X^2 - \omega(k_c) + \partial_T, \\ \mathcal{L}^{(3)} &= \left\{ \frac{4}{3Ca} \partial_x - \frac{Ma}{2Ca} \mathcal{H} \right\} \partial_X^3, \\ \mathcal{L}^{(4)} &= \frac{1}{3Ca} \partial_X^4.\end{aligned}$$

Note that the null-space of \mathcal{L}_c contains slow space varying height profiles (i.e. functions of X). We now proceed to the solution order by order.

Order ϵ^1 :

We have simply:

$$\mathcal{L}_c h^{(1)} = 0. \quad (\text{C } 3)$$

Using (B 1), the solution is

$$h^{(1)} = (A_{11}(X, T) e^{ik_c x} + \text{c.c.}) + A_{10}(X, T)$$

k_c being the critical wavenumber given by the linear stability analysis.

Order ϵ^2 :

The equation has the form

$$\mathcal{L}_c h^{(2)} = -\mathcal{L}^{(1)} h^{(1)} - \mathcal{N}^{(2)}(h^{(1)}) \quad (\text{C } 4)$$

The non-linear term contains a $k = 0$ mode. As the right-hand side of (C 4) must be orthogonal to the null space of \mathcal{L}_c , it implies $h^{(1)} = 0$. Thus, $\mathcal{L}_c h^{(2)} = 0$, hence $h^{(2)} = (A_{21}(X, T) e^{ik_c x} + \text{c.c.}) + A_{20}(X, T)$.

Order ϵ^3 :

$\mathcal{N}^{(3)} = 0$ as $h^{(1)} = 0$:

$$\mathcal{L}_c h^{(3)} = -\mathcal{L}^{(1)} h^{(2)}. \quad (\text{C } 5)$$

Again, right-hand side of (C 5) has to be orthogonal to the null space of \mathcal{L}_c , so we have $A_{20} = 0$. Hence, $h^{(3)} = (A_{31}(X, T) e^{ik_c x} + \text{c.c.}) + A_{30}(X, T)$.

Order ϵ^4 :

$$\mathcal{L}_c h^{(4)} = -\mathcal{L}^{(2)} h^{(2)} - \mathcal{L}^{(1)} h^{(3)} - \mathcal{N}^{(4)}(h^{(2)}). \quad (\text{C } 6)$$

The non linear term is:

$$\mathcal{N}^{(4)}(h^{(2)}) = (f_4 A_{21}^2 e^{2ik_c x} + \text{c.c.}) - k_c^2 A_{21} \overline{A_{21}}$$

with $\overline{A_{21}}$ is the complex conjugate of A_{21})

$$f_4(k_c) = \frac{Ma}{Ca} (-2k_c^2 - k_c^4 - 4k_c^3) + \frac{2k_c^4}{Ca} + \frac{1}{2}k_c^2.$$

So, introducing $\alpha = (-\frac{2}{Ca}k_c^2 + \frac{Ma}{2Ca}(1 + 3k_c))$, we have from (C 6)

$$-\partial_X \mathcal{H}[A_{30}] = k_c^2 |A_{21}|^2, \quad (\text{C } 7)$$

Evaporation instability in a thin film

17

$$-\omega(k_c)A_{21} + \alpha\partial_X^2 A_{21} + \partial_T A_{21} = 0. \quad (\text{C } 8)$$

The solution to (C 6) is

$$h_4 = (A_{42}(X, T) e^{2ik_c x} + \text{c.c.}) + (A_{41}(X, T) e^{ik_c x} + \text{c.c.}) + A_{40}(X, T)$$

$$\text{with } A_{42} = \frac{f_4(k_c)}{\Omega(2k_c)} A_{21}^2.$$

Order ϵ^5 :

$$\mathcal{L}_c h^{(5)} = -\mathcal{L}^{(3)} h^{(2)} - \mathcal{L}^{(2)} h^{(3)} - \mathcal{L}^{(1)} h^{(4)} - \mathcal{N}^{(5)}(h^{(2)}, h^{(3)}). \quad (\text{C } 9)$$

It is convenient to decompose the non-linear term:

$$\mathcal{N}^{(5)}(h^{(2)}) = (\mathcal{N}_{52} e^{2ik_c x} + \text{c.c.}) + (\mathcal{N}_{51} e^{ik_c x} + \text{c.c.}) + \mathcal{N}_{50},$$

where

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_{52} &= f_5 A_{31} A_{21} + ig_5 \partial_X A_{21}^2 \\ \mathcal{N}_{51} &= j_5 A_{30} A_{21} \\ \mathcal{N}_{50} &= -k_c^2 A_{21} \overline{A_{31}} - ik_c A_{21} \partial_X \overline{A_{21}} - k_c \mathcal{H} [\overline{A_{21}} \partial_X A_{21}] + \text{c.c.} \end{aligned}$$

and with

$$\begin{aligned} f_5(k_c) &= \frac{Ma}{Ca} (-8k_c^3 - 2k_c^4 - 4k_c^2) + \frac{4k_c^4}{Ca} + k_c^2 \\ g_5(k_c) &= \frac{Ma}{Ca} (2k_c + 2k_c^3 + 6k_c^2) - \frac{4k_c^3}{Ca} - \frac{k_c}{2} \\ j_5(k_c) &= \frac{Ma}{Ca} \left(-\frac{3}{2}k_c^3 - k_c^2 \right) + \frac{k_c^4}{Ca}. \end{aligned}$$

Imposing again that the restriction of the right-hand side of (C 9) to the null space of \mathcal{L}_c has to vanish and using (C 7), we get

$$i\beta\partial_X^3 A_{21} + \{\alpha\partial_X^2 - \omega(k_c) + \partial_T\} A_{31} + j_5 A_{21} \int \mathcal{H}[|A_{21}|^2] = 0 \quad (\text{C } 10)$$

and

$$\partial_X \mathcal{H}[A_{40}] = (-\omega(k_c) + \partial_T) A_{30} + \frac{Ma}{2Ca} \partial_X^2 A_{30} + \mathcal{N}_{50}. \quad (\text{C } 11)$$

$$\text{with } \beta = \frac{4}{3Ca} k_c - \frac{Ma}{2Ca}.$$

The solution at this order is

$$h_5 = (A_{52}(X, T) e^{2ik_c x} + \text{c.c.}) + (A_{51}(X, T) e^{ik_c x} + \text{c.c.}) + A_{50}(X, T)$$

$$\text{with } A_{52} = \frac{1}{\Omega(2k_c)} (\mathcal{N}_{52} + i\Omega'(2k_c) \partial_X A_{42}).$$

Even if (C 10) is non-linear in A_{21} , it does not give the nature of the bifurcation. This is why we carry on computations to next order.

Order ϵ^6 :

$$\mathcal{L}_c h^{(6)} = -\mathcal{L}^{(4)} h^{(2)} - \mathcal{L}^{(3)} h^{(3)} - \mathcal{L}^{(2)} h^{(4)} - \mathcal{L}^{(1)} h^{(5)} - \mathcal{N}^{(6)}(h^{(2)}, h^{(3)}, h^{(4)}). \quad (\text{C } 12)$$

We only need the part of $\mathcal{N}^{(6)}$ of wavenumber k_c :

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_{61} &= f_6 \overline{A_{21}} A_{42} + g_6 A_{21} \partial_X \mathcal{H} A_{30} + ij_6 A_{21} \partial_X A_{30} \\ &\quad + \ell_6 (A_{21} A_{40} + A_{31} A_{30}) + m_6 |A_{21}|^2 A_{21} + in_6 A_{30} \partial_X A_{21} \end{aligned}$$

18

E. SULTAN, A. BOUDAUD, M. BEN AMAR

with

$$\begin{aligned}
f_6(k_c) &= \frac{Ma}{Ca} \left(-k_c^2 - \frac{9}{2}k_c^3 \right) + \frac{7k_c^4}{Ca} \\
g_6(k_c) &= \frac{Ma}{Ca} \left(\frac{1}{2}k_c^3 + \frac{1}{2}k_c^2 \right) - k_c \\
j_6(k_c) &= 2\frac{Ma}{Ca} (k_c^3 + k_c^2 + k_c) - \frac{k_c^3}{Ca} \\
\ell_6(k_c) &= -\frac{Ma}{Ca} \left(\frac{3}{2}k_c^3 + k_c^2 \right) + \frac{k_c^4}{Ca} = j_5(k_c) \\
m_6(k_c) &= \frac{Ma}{Ca} \left(\frac{7}{4}k_c^5 - \frac{1}{2}k_c^2 - \frac{3}{4}k_c^4 - \frac{5}{2}k_c^3 \right) - \frac{7k_c^3}{2} + \frac{k_c^4}{Ca} \\
n_6(k_c) &= \frac{Ma}{Ca} \left(\frac{9}{2}k_c^2 + 2k_c \right) - \frac{4k_c^3}{Ca}
\end{aligned}$$

After solving equations (C 7, C 11) for A_{30} and A_{40} , we use the solvability condition that the right-hand side of (C 12) is orthogonal to the null space of \mathcal{L}_c and we obtain an equation for A_{41} . Introducing

$$A = \epsilon A_{11} + \epsilon^2 A_{21} + \epsilon^3 A_{31} + \epsilon^4 A_{41} + \dots,$$

the last equation for A_{41} can be re-summed with equations (C 8, C 10) for A_{21} and A_{31} . Using the inverse transformations of (C 1, C 2), we finally obtain the amplitude equation for $A(X, T)$:

$$\begin{aligned}
& (-\Omega(k_c) + \alpha \partial_X^2 + \partial_T)A + i\beta \partial_X^3 A + \frac{1}{3Ca} \partial_X^4 A + \xi |A|^2 A \\
& + ik_c(j_6 k_c - \ell_6) \mathcal{H}[|A|^2]A + in_6 k_c^2 (\partial_X A) \int \mathcal{H}[|A|^2] \\
& + \ell_6 \left\{ k_c^2 A \iint (-\Omega(k_c) + \partial_T + \partial_X \mathcal{H}) |A|^2 + 2ik_c A \int \mathcal{H} [A \partial_X \bar{A}] \right\} = 0.
\end{aligned}$$

with

$$\xi(k_c) = m_6 + \frac{1}{\Omega(2k_c)} f_6 f_{22} - k_c^2 g_6 + \left(k_c^2 \frac{Ma}{2Ca} - 2k_c \right) \ell_6.$$

Taking the limit of small k_c with the help of the rescaling $\partial_X \rightarrow k_c \partial_X$ and $\partial_T \rightarrow k_c \partial_T$ leads to

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{\partial}{\partial T} - \sigma - \frac{3}{2} \frac{\partial^2}{\partial X^2} \right) A + 2i \frac{\partial^3 A}{\partial X^3} + \frac{1}{2} \frac{\partial^4 A}{\partial X^4} + \frac{45}{8} |A|^2 A + i6k_c \mathcal{H}[|A|^2]A + \\
& - \frac{3}{2} k_c \left\{ A \iint \left(\frac{\partial}{\partial T} - \sigma + \frac{\partial}{\partial X} \mathcal{H} \right) |A|^2 + 2iA \int \mathcal{H} \left[A \frac{\partial \bar{A}}{\partial X} \right] \right\} + \mathcal{O}(k_c^2) = 0,
\end{aligned} \tag{C 13}$$

hence the simplification (3.6). Note that (C 13) is valid only if $A(X, T)$ vanishes at $X = \infty$, so that Hilbert transforms \mathcal{H} are well defined. In contrast with standard weakly non-linear analysis, this equation is non-local.

REFERENCES

- BÉNARD, H. 1900 Les tourbillons cellulaires dans une nappe liquide. *Rev. Gén. Sci. Pures Appl.* **11**, 1261–1276.
- BERG, J. C., BOUDART, M. & ACRIVOS, A. 1966 Natural convection in pools of evaporating liquids. *J. Fluid Mech.* **24**, 721–735.
- BURELBACH, J. P., BANKOFF, S. G. & DAVIS, S. H. 1988 Nonlinear stability of evaporating/condensing liquid film. *J. Fluid Mech.* **195**, 463–494.
- CACHILE, M., BENICHO, O., POULARD, C. & CAZABAT, A. M. 2002 Evaporating droplets. *Langmuir* **18** (21), 8070–8078.

Evaporation instability in a thin film

19

- DAVIS, S. H. 1987 Thermocapillary instabilities. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **19**, 403–435.
- DEEGAN, R. D., BAKAJIN, O., DUPONT, T. F., HUBER, G., NAGEL, S. R. & WITTEN, T. A. 1997 Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature* **389**, 827–829.
- DEEGAN, R. D., BAKAJIN, O., DUPONT, T. F., HUBER, G., NAGEL, S. R. & WITTEN, T. A. 1999 Contact line deposit in an evaporating drop. *Phys. Rev. E* **62** (1), 217–239.
- ELBAUM, M. & LIPSON, S. G. 1994 How Does a Thin Wetted Film Dry Up? *Phys. Rev. Lett.* **72** (22).
- FANTON, X. & CAZABAT, A. M. 1998 Spreading and instabilities induced by a soluted Marangoni effect. *Langmuir* **14**, 2554–2561.
- FOURNIER, J. B. & CAZABAT, A. M. 1992 Tears of wine. *Europhys. Lett.* **20**, 517–524.
- FRIEDRICH, R. & ENGEL, A. 2003 Nonlinear analysis of the Rosensweig instability. *Europhys. Lett.* **63** (6), 826–832.
- GOLOVIN, A. A., NEPOMNYASHCHY, A. A. & PISMEN, L. M. 1997 Nonlinear evolution and secondary instabilities of Marangoni convection in a liquid-gas system with deformable interface. *J. Fluid Mech.* **341**, 317–341.
- HEGSETH, J. J., RASHIDNIA, N. & CHAI, A. 1996 Natural convection in droplet evaporation. *Phys. Rev. E* **54** (2).
- HOSOI, A. E. & BUSH, W. M. 2001 Evaporative instabilities in climbing films. *J. Fluid Mech.* **442**, 217–239.
- KALLIADASIS, S., KIYASHKO, A. & DEMEKHIN, E. A. 2003 Marangoni instability of a thin liquid film heated from below by a local heat source. *J. Fluid Mech.* **475**, 377–408.
- KAVEHPOUR, P., OVRYN, B. & MCKINLEY, G. H. 2002 Evaporatively-driven Marangoni instabilities of volatile liquid spreading on thermally conductive substrates. *Colloid Surface A* **206**, 409–423.
- KRISHNAMOORTHY, S., RAMASWAMY, B. & JOO, S. W. 1995 Spontaneous rupture of thin liquid films due to thermocapillarity : A full-scale direct numerical simulation. *Phys. Fluid* **7**, 2291–2293.
- LANGER, J. S. 1980 Pattern formation in crystal growth. *Rev. Mod. Phys.* **52** (1), 1–28.
- LIDE, S. R. 1995 *Handbook of Chemistry and Physics*, 75th edn. CRC Press.
- LYUSHNIN, A. V., GOLOVIN, A. A. & PISMEN, L. M. 2002 Fingering instability of thin evaporating liquid films. *Phys. Rev. E* **65**.
- MANCINI, H. & MAZA, D. 2003 Pattern formation without heating in an evaporative convection experiment. *Europhys. Lett.* **66** (6), 1–7.
- MANNEVILLE, P. 1990 *Dissipative structures and weak turbulence*. Academic Press.
- MARANGONI, C. 1865 *On the expansion of a drop of liquid floating on the surface of another liquid*. Pavia: Tipographia dei fratelli Fusi.
- MARGERIT, J., COLINET, P., LEBON, G., IORIO, C. S. & LEGROS, J. C. 2003 Interfacial nonequilibrium and Bénard-Marangoni instability of a liquid vapor system. *Phys. Rev. E* **68**.
- MARRA, J. & HUETHORST, J. A. M. 1991 Physical Principles of Marangoni Drying. *Langmuir* **7**, 2748–2755.
- MATAR, O. K. & CRASTER, R. V. 2001 Models for Marangoni Drying. *Phys. Fluids* **13**, 1869–1883.
- MERKT, D. & BESTEHORN, M. 2003 Bénard-Marangoni convection in a strongly evaporating fluid. *Physica D* **185**, 196–208.
- MILADINOVA, S., SLAVTCHIEV, S., LEBON, G. & LEGROS, J. C. 2002 Long-wave instabilities of non-uniformly heated falling films. *J. Fluid Mech.* **453**, 153–175.
- NGUYEN, V. X. & STEBE, K. J. 2002 Patterning of small particles by a surfactant-enhanced Marangoni-Bénard instability. *Phys. Rev. E* **88** (16).
- O'BRIEN, S. B. G. M. 1993 On Marangoni drying: nonlinear kinematic waves in a thin film. *J. Fluid Mech.* **254**, 649–670.
- ORON, A., DAVIS, S. H. & BANKOFF, S. G. 1997 Long-scale evolution of thin liquid films. *Rev. Mod. Phys.* **69** (3), 931–980.
- POULARD, C., BENICHO, O. & CAZABAT, A. M. 2003 Freely receding evaporating droplets. *Langmuir* **19** (21), 8828–8834.
- PROSPERETTI, A. & PLESSET, M. S. 1984 The stability of an evaporating liquid surface. *Phys. Fluid* **27**, 1590–1602.

- REDON, C., BROCHARD-WYART, F. & RONDELEZ, F. 1992 Festoon instabilities of slightly volatile liquids during spreading. *J. Phys. II* **2** (9), 1671–1676.
- SAMID-MERZEL, N., LIPSON, S. G. & TANNHAUSER, D. S. 1998 Pattern formation in drying water films. *Phys. Rev. E* **57** (3).
- SCHATZ, M. F. & NEITZEL, G. P. 2001 Experiments on thermocapillary instabilities. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **33**, 93–129.
- THIELE, U. & KNOBLOCH, E. 2004 Thin liquid films on a slightly inclined heated plate. *Physica D* **190**, 213–248.
- THOMSON, J. 1855 On certain curious motions observable at the surfaces of wine and other alcoholic liquors. *Phil. Mag.* **10**, 330.
- VANHOOK, S., SCHATZ, M., SCHATZ, M. F., SWIFT, J. B., MCCORMICK, W. D. & SWINNEY, H. L. 1997 Long-wavelength surface-length-driven Bénard convection: experiment and theory. *J. Fluid Mech.* **345**, 45–78.
- VUILLEUMIER, R., EGO, V., NELTNER, L. & CAZABAT, A. M. 1995 Tears of wine: the stationary state. *Langmuir* **11**, 4117–4121.
- YEO, L. Y., CRASTER, R. V. & MATAR, O. K. 2003 Marangoni instability of a thin liquid film on a locally heated horizontal wall. *Phys. Rev. E* **67**.

Chapitre 4

Évaporation de films minces de liquide polaire

Ce chapitre est consacré à l'évaporation d'un film mince de liquide polaire tel que l'eau dans le cas où celle-ci est exclusivement limitée par la diffusion de la vapeur dans la phase gazeuse. Tout comme dans le chapitre précédent, le taux d'évaporation est une fonctionnelle non-locale de la configuration de l'interface ; il est calculé à l'aide d'une technique différente de celle du chapitre précédent : la transformée de Fourier¹¹. Nous considérons un film très mince de sorte que les interactions microscopiques avec le substrat peuvent provoquer une instabilité. Par contre, nous négligeons les forces thermocapillaires ($\nabla\gamma = 0$).

¹¹ce qui s'avère utile, tout au moins à titre de vérification. On se rend compte sur cet exemple que cette technique reste efficace pour des calculs non-linéaires.

Diffusion limited evaporation of thin polar liquid films

Eric Sultan (sultan@lps.ens.fr), Arezki Boudaoud and Martine Ben Amar

Laboratoire de Physique Statistique de l'Ecole Normale Supérieure

24, rue Lhomond, 75231 PARIS Cedex 05, France

Abstract. The stability of evaporating very thin films of a polar liquid is investigated. The microscopic interaction with the substrate and capillarity are taken into account in a lubrication equation. The stability of a flat interface is studied when evaporation is limited by the diffusion of the vapour in the gas phase. The evaporation rate is computed and evaporation is shown to be stabilizing. A stability phase diagram is obtained. A weakly non linear analysis leads to a film thickness amplitude equation that is non local in space. Physical consequences of the results are eventually discussed.

Keywords: evaporation, linear stability, lubrication, non-local amplitude equation, spinodal decomposition, thin films

1. Introduction

The practical importance of thin liquid films and the numerous fundamental questions they raise has stimulated many experimental and theoretical studies (e. g. see Oron et al. [1]). In particular, the evaporation of thin films is of interest in drying technologies, and many instabilities driven by evaporation are still unexplained. For instance, evaporation of droplets leads (through Marangoni effects) to destabilizing surface tension gradients near the contact line: Redon et al. [2], Poulard et al. [3] observed the contact line to become wavy, while Kavehpour et al. [4] measured drop height waves. Marangoni instabilities can also result from the evaporation of a solute as shown by Hosoi and Bush [5] who re-examined the experiment of Fournier et al. [6]. Their analysis, as that of O'Brien [7] for a different geometry, assumed a simple form for the rate of evaporation of the solute. However, when there is no air convection, vapour diffuses through air and the evaporation is diffusion limited as has been shown by Deegan et al. [8] for pinned evaporating water droplets.

Evaporation of very thin films is even more complicated as they can interact with the substrate through van der Waals forces and electrostatic forces. Experiments on evaporating thin films of water were performed by Elbaum and Lipson [9], who observed the nucleation of thin patches in thicker films. The stability of these thin films has been studied theoretically by Burelbach et al. [10], Samid-Merzel et al. [11] and Lyushnin et al. [12]. They assumed the rate of evaporation to be proportional to the difference of chemical potential between the liquid and its vapour, and neglected diffusion of vapour in the gas phase. In contrast, we focus here on the evaporation of very thin liquid films of polar liquids in the case where the diffusion of vapour is important. In section 2, we formulate general equations describing the film evolution and we simplify them when evaporation is diffusion limited. In section 3, we solve the diffusion problem for a nearly



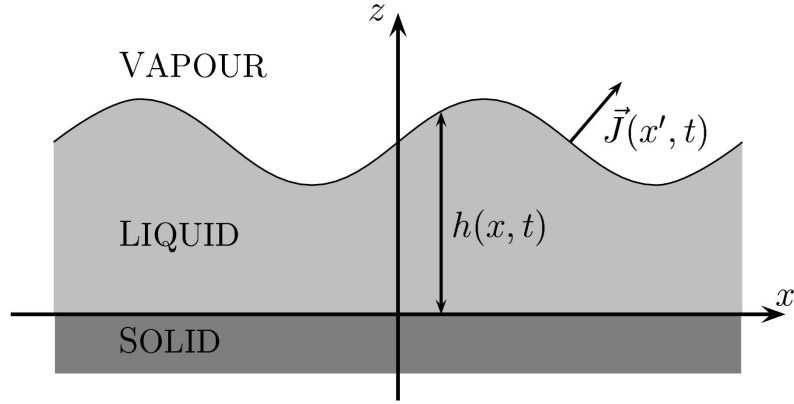


Figure 1. Model geometry: an evaporating thin liquid film over a solid substrate. The position of the interface with the gas is defined by $h(x, t)$ and the rate of evaporation is J .

flat film. In section 4, we study the linear and the weakly non linear stability of a flat film. In the last section, we conclude by discussing the consequences of our results.

2. The model

2.1. SITUATION OF INTEREST

Our aim is to provide a theoretical description of evaporating thin films of polar liquids when molecular forces are important, and to account for the diffusive dynamics of the vapour in the surrounding gas phase. This situation is illustrated for instance by the experiments of Elbaum and Lipson [9]: water films of typical thickness $h_0 \simeq 10$ nm evaporating in a chamber of millimetric size ($x_0 \simeq 1$ mm); evaporation leads to a decrease in thickness at a velocity of order $v_e \simeq 1$ nm/s.

We consider the dynamics of a two-dimensional bi-layered liquid-gas system over a solid substrate (figure 1). A two dimensional geometry is not a restriction for the present linear and weakly non-linear study: *a priori* all horizontal directions are equivalent, but one of them is selected at the growth of the instability (when the system is unstable). The polar liquid exchanges mass with its vapour which may diffuse in the gas phase. The gas phase is not saturated by the vapour, which drives evaporation. The state of the system is determined by the height $h(x, t)$ of the interface and the concentration $c(x, z, t)$ of vapour in the gas phase (both are functions of space and time). In the following, we restrict our analysis to the long wavelength limit where the typical height h_0 is much smaller than the typical horizontal scale x_0 . We write the equations describing the liquid phase, the gas phase and then the proper boundary conditions.

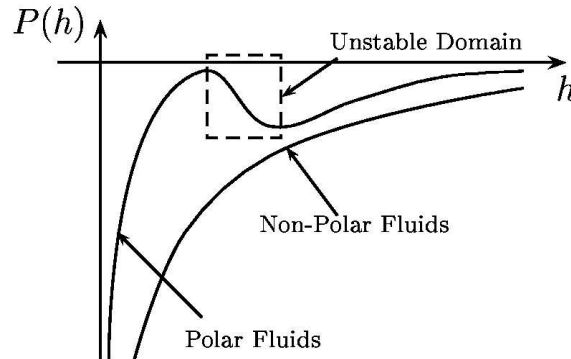


Figure 2. Disjoining pressure: additional pressure for a thin film interacting with a substrate, as a function of the film thickness. For a polar fluid $P(h)$ may become non monotonic, which suggests an instability.

2.2. THE LIQUID FILM

The long wavelength limit leads to the usual lubrication equation. Here, the film is thin enough to interact with the substrate. Van der Waals and electrostatic forces (in the case of a polar liquid) give a correction called the disjoining pressure $P(h)$ to the capillary pressure (see e. g. Sharma and Jameel [13]). For a non polar liquid which wets the substrate, $P(h)$ is an increasing function of h as van der Waals forces are attractive. Electrostatic forces are usually repulsive. Thus, the interplay between the two forces can result in a disjoining pressure that is a non monotonic function of the film thickness (figure 2). One expects thicknesses corresponding to decreasing disjoining pressure to be unstable. The corresponding phenomenon in three dimensions is the spinodal decomposition of a fluid, that is the demixing into two distinct phases (gas and liquid) at the limit of metastability. We will consider the vicinity of a thickness h_0 in the unstable region and linear approximation $P(h) = P(h_0) - \alpha(h - h_0)$, ($\alpha \simeq 10^{11}$ N/m⁴ for water, [11]). The exact form is given in [13], but our formulation is very general and could be applied if other microscopic forces act on the liquid, the physics giving the value of the coefficient α . Gravity is negligible as the thickness h_0 is microscopic and thus much smaller than the capillary length. The liquid has a viscosity μ (10⁻³ Pa.s for water), a density ρ (number of particles per unit volume) and the surface tension of the liquid-gas interface is γ (70 mN/m for water). The lubrication equation then reads

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{1}{\mu} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{h^3}{3} \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\gamma \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right) + \alpha \frac{\partial h}{\partial x} \right) \right\} = -\frac{J}{\rho}. \quad (1)$$

J is the liquid rate of evaporation at the interface (number of evaporating particles per unit surface and unit time).

Here we have neglected temperature fluctuations. If $\kappa = 0.6$ kg.m/K/s³ is the thermal conductivity of water and $L = 2.4 \cdot 10^6$ J/kg its vaporisation latent heat, then the

temperature gradient $\Delta T/h$ is given by $\kappa\Delta T/h = LJ_0$, hence a very small temperature fluctuation $\Delta T \simeq 4 \cdot 10^{-8}$ K. Thus we may safely neglect Marangoni effects. Moreover, evaporation is very slow, so that it is reasonable not to take into account vapour thrust.

2.3. THE VAPOUR

Vapour diffuses in the gas phase; the diffusion coefficient is $D \simeq 10^{-5}$ m²/s. If there is convection in the gas, the convective velocity v_C has to be compared to the diffusive one $v_D = D/x_0 \simeq 1$ cm/s. From the Stokes equations, the scale of v_C can be estimated as $v_C \simeq g \delta \rho x_0^2 / \eta_g$, g being the gravity acceleration, $\delta \rho \simeq DJ_0 x_0 \simeq 10^{-12}$ kg/m³ the variation in vapour density and $\eta_g \simeq 10^{-5}$ Pa/s the gas viscosity, leading to $v_C \simeq 10^{-11}$ m/s $\ll v_D$ so convection is negligible. Moreover, as the evaporation velocity v_e is very small compared to v_D , we consider the limit of quasi-static diffusion. Hence the vapour concentration $c(x, z, t)$ (number of particles per unit volume in the gas phase) is a harmonic function:

$$\Delta c = 0 \quad (2)$$

$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ being the 2D Laplacian operator. The gas phase is not saturated by the vapour. This condition is enforced by a constant diffusion rate at infinity

$$\frac{\partial c}{\partial z} \sim -\frac{J_0}{D}, \quad z \rightarrow +\infty. \quad (3)$$

At large length scales, the film is flat so the mass flux $J(z \gg h_0)$ is vertical and does not depend on x . The boundary condition at the interface is discussed hereafter.

2.4. THE INTERFACE

The rate of transfer of particles through the interface is proportional to the difference between the chemical potential of the vapour μ_v and that of the liquid μ_l (as given by the kinetic theory of gases, see [10]) and to the normal gradient of the vapour concentration at the interface:

$$\beta(\mu_l - \mu_v) = -\frac{D}{\rho} \frac{\partial c}{\partial n}. \quad (4)$$

$\beta \simeq 3 \cdot 10^{25}$ s/kg/m is a parameter which can be estimated from the kinetic theory of gases. Let $\delta \mu \simeq 4 \cdot 10^{-21}$ J be the typical magnitude of the chemical potentials difference. The vapour concentration is of order $c_0 \simeq 3 \cdot 10^{25}$ m⁻³. Using $\mu_l = \delta \mu \tilde{\mu}_l$, $\mu_v = \delta \mu \tilde{\mu}_v$ and $\partial c / \partial n = c_0 / h_0 (\partial / \partial \tilde{n}) \tilde{c}$, the non dimensional form of equation (4) is

$$\mathcal{E}(\tilde{\mu}_l - \tilde{\mu}_v) = -\frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{n}}, \quad \mathcal{E} = \frac{\rho \beta h_0 \delta \mu}{D c_0}.$$

In references [10, 12, 11], diffusion of vapour was neglected. This corresponds to $\mathcal{E} \ll 1$, hence $\partial c / \partial n = 0$ and the evaporation rate is $J = \beta(\mu_l - \mu_v)$. Using the typical

values given above, one obtains $\mathcal{E} \simeq 10^5$, so we investigate the opposite case for which $\mathcal{E} \gg 1$ and where evaporation is limited by diffusion of the vapour in the gas phase. In this limit, the chemical potentials are equal $\mu_l = \mu_v$. Using references [13, 11], $\mu_v = k_B T \ln(c/c_0)$, k_B being the Boltzmann constant and T the temperature, while $\mu_l = -(\alpha h + \gamma \partial^2 h / \partial x^2) / \rho$, ρ being the liquid density. We consider here the limit such that $(\alpha h + \gamma \partial^2 h / \partial x^2) / (\rho k_B T) \simeq 10^{-5} \ll 1$, i. e. the variations in c are small with respect to c_0 , so that the boundary condition on the vapour concentration at the interface becomes

$$c = c_0, \quad z = h(x, t). \quad (5)$$

Thus the Laplacian problem for the vapour concentration is well-posed. Moreover, the evaporation rate is given by

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial n}, \quad z = h(x, t). \quad (6)$$

2.5. NON DIMENSIONAL EQUATIONS

We use h_0 as unit of length, $h_0 \rho / J_0$ as unit of time and $J_0 h_0 / D$ as unit of vapour concentration. Keeping the same notations for the non dimensional quantities as for their physical counterparts, we make the substitutions

$$h \rightarrow h_0 h, \quad x \rightarrow h_0 x, \quad t \rightarrow (h_0 \rho / J_0) t, \quad c \rightarrow c_0 + (J_0 h_0 / D) c, \quad J \rightarrow J_0 J, \quad (7)$$

in the lubrication equation, the Laplace equation and the boundary conditions. First, the lubrication equation (1) becomes

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{1}{\text{Ca}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{h^3}{3} \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} \right) + \Pi \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{h^3}{3} \frac{\partial h}{\partial x} \right) = \frac{\partial c}{\partial n}(z = h(x, t), t) = -J. \quad (8)$$

Ca is the capillary number

$$\text{Ca} = \frac{\mu J_0}{\rho \gamma} \quad (9)$$

and Π is the van der Waals number

$$\Pi = \frac{\alpha \rho h_0^2}{\mu J_0}, \quad (10)$$

which measures the importance of microscopic forces. Their typical values are respectively $\text{Ca} \simeq 10^{-11}$ and $\Pi \simeq 10^7$.

The reduced vapour concentration is the solution of the following Laplacian problem

$$\Delta c = 0, \quad z > h(x, t), \quad c(h(x, t), t) = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial z}(z = +\infty, t) = -1, \quad (11)$$

which is solved in the next section.

3. The Laplacian problem for the vapour concentration

In this section, we show how to solve the Laplace problem (11) and compute the evaporation rate for a nearly flat interface. The lubrication equation (1) is obtained as an approximation of the Stokes equations to order three in the height profile h (see e.g. the asymptotic derivation in [1]). So we compute the evaporation rate to order 3 in the height perturbation. For other applications, computation to higher orders is possible along the same lines.

3.1. THE VAPOUR CONCENTRATION

We formally rewrite the Laplacian problem (11) as

$$\Delta c(x, z) = 0, \quad z > h(x), \quad c(\epsilon h(x, t)) = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial z}(x, z = +\infty) = -1. \quad (12)$$

ϵ is a formal small parameter for the expansion in powers of $h(x, t)$. We assume the form

$$c = c_0 + \epsilon c_1 + \epsilon^2 c_2 + \dots \quad (13)$$

for the field c , each c_n being a harmonic function. At order 0, the solution is simply linear :

$$c_0 = -z. \quad (14)$$

The boundary condition at the interface reads

$$0 = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{\epsilon^n h(x)^n}{n!} \frac{\partial^n c}{\partial z^n}(x, 0)$$

so that, up to order 3 in ϵ ,

$$\begin{aligned} 0 = & c_0(x, 0) + \epsilon \left\{ c_1(x, 0) + h(x) \frac{\partial c_0}{\partial z}(x, 0) \right\} \\ & + \epsilon^2 \left\{ c_2(x, 0) + h(x) \frac{\partial c_1}{\partial z}(x, 0) + \frac{h(x)^2}{2} \frac{\partial^2 c_0}{\partial z^2}(x, 0) \right\} \\ & + \epsilon^3 \left\{ c_3(x, 0) + h(x) \frac{\partial c_2}{\partial z}(x, 0) + \frac{h(x)^2}{2} \frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2}(x, 0) + \frac{h(x)^3}{6} \frac{\partial^3 c_0}{\partial z^3}(x, 0) \right\} \\ & + \dots \end{aligned} \quad (15)$$

Now the problem (12) consists of finding the harmonic functions c_n , with $n = 1, 2, 3 \dots$ which satisfy $\partial c / \partial z(x, +\infty) = 0$ and the order n of the boundary condition (15) which is expressed at a flat boundary $z = 0$.

Order ϵ^1 : The boundary condition (15) gives $c_1(x, 0) = h(x)$. A Fourier decomposition leads directly to

$$c_1(x, z) = \int dk \mathcal{F}[h](k) e^{ikx - |k|z} = \mathcal{F}^{-1}(e^{-|k|z} \mathcal{F}[h]). \quad (16)$$

The x -Fourier transform of a function $f(x)$ is defined as

$$\mathcal{F}[f](k) = \frac{1}{2\pi} \int dx f(x) e^{-ikx}.$$

Order ϵ^2 : The boundary condition (15) is rewritten as

$$c_2(x, 0) = -h(x) \frac{\partial c_1}{\partial z}(x, 0) = \mathcal{F}^{-1}(\mathcal{F}[h]) \mathcal{F}^{-1}(|k| \mathcal{F}[h])$$

Introducing convolutions (denoted as $*$), this leads to

$$c_2(x, z) = \mathcal{F}^{-1}(e^{-|k|z} \{\mathcal{F}[h] * (|k| \mathcal{F}[h])\}). \quad (17)$$

Order ϵ^3 : The boundary condition (15) is rewritten as

$$c_3(x, 0) = h(x) \mathcal{F}^{-1}(|k| \{\mathcal{F}[h] * (|k| \mathcal{F}[h])\}) + \frac{h(x)^2}{2} \frac{d^2 h}{dx^2}(x).$$

so that, using Fourier transform and convolutions, we obtain

$$\begin{aligned} c_3(x, z) = & \mathcal{F}^{-1} \left(e^{-|k|z} \{\mathcal{F}[h] * (|k| \{\mathcal{F}[h] * (|k| \mathcal{F}[h])\})\} \right) \\ & + \frac{1}{2} \mathcal{F}^{-1} \left(e^{-|k|z} \{\mathcal{F}[h^2 \frac{d^2 h}{dx^2}]\} \right). \end{aligned} \quad (18)$$

Thus we have found the concentration of vapour up to order 3 in the height.

3.2. THE EVAPORATION RATE

The evaporation rate is given by

$$J = \|\nabla c\|_{z=\epsilon h(x)} = \sqrt{\left(\frac{\partial c}{\partial x}(x, \epsilon h(x))\right)^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial z}(x, \epsilon h(x))\right)^2}. \quad (19)$$

c was computed in the previous section. The expansion in powers of ϵ is similar to that in equation (15). The calculations are done with a substantial use of the property

$$\mathcal{F}^{-1}(|k| \mathcal{F}[f]) = -\frac{d}{dx} \mathcal{H}[f],$$

the Hilbert transform (see appendix A) of a function f being defined as

$$\mathcal{H}[f](x) = \frac{1}{\pi} \lim_{\substack{\varepsilon \rightarrow 0^+ \\ X \rightarrow +\infty}} \int_{\varepsilon < |x-x'| < X} \frac{dx' f(x')}{x' - x}$$

where Cauchy principal values are taken for the integral.

Combining all the results and setting $\epsilon = 1$ leads to the following expression for the evaporation rate.

$$\begin{aligned} J = 1 - \frac{d\mathcal{H}[h]}{dx} + & \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{dh}{dx} \right)^2 + \frac{d^2h}{dx^2} h + \frac{d}{dx} \mathcal{H} \left(h \frac{d\mathcal{H}[h]}{dx} \right) \right\} \\ & + \left\{ \frac{1}{2} \frac{d\mathcal{H}[h]}{dx} \left(\frac{dh}{dx} \right)^2 - \frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{d\mathcal{H}[h]}{dx} h^2 \right) - 2 \frac{dh}{dx} \frac{d^2\mathcal{H}[h]}{dx^2} h \right. \\ & \quad \left. - \frac{d}{dx} \mathcal{H} \left(h \frac{d}{dx} \mathcal{H} \left(h \frac{d\mathcal{H}[h]}{dx} \right) \right) - \frac{1}{2} \frac{d}{dx} \mathcal{H} \left[h^2 \frac{d^2h}{dx^2} \right] \right\} \\ & + O(h^4). \end{aligned} \quad (20)$$

This equation combined with equation (8) gives an integro-partial-differential equation for the evolution of the film thickness h . This is not surprising for a free boundary problem with a Laplacian or a diffusion field.

4. Stability of a film of uniform thickness

4.1. LINEAR STABILITY

Equations (8-11) have as solution for the film thickness $h(x, t) = 1 - t$. As this base state is non stationary, linearization of the equations gives a non autonomous PDE, so that standard linear stability (modal) analysis should not apply. For simplicity, we assume from now on that the base state is $h(x, t) = 1$, which amounts to adding a volume source ρJ_0 to equation (1), as this source compensates exactly for the loss of mass through evaporation. It also amounts to a stability study of the time-dependant base state $h(x, t) = 1 - t$ in the frozen frame.

We set $h(x, t) \rightarrow 1 + h(x, t)$ in (8,20). The linear part of the evolution operator for h is easily computed as

$$L = \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{3\text{Ca}} \frac{\partial^4}{\partial x^4} + \frac{1}{3} \Pi \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x} \mathcal{H}. \quad (21)$$

This operator has eigenmodes of growth rate Ω and wavenumber k : $h(x, t) = A \exp(\Omega t + ikx) + \text{c.c.}$, such that

$$\Omega(k) = -\frac{1}{3\text{Ca}} k^4 + \frac{\Pi}{3} k^2 - |k|. \quad (22)$$

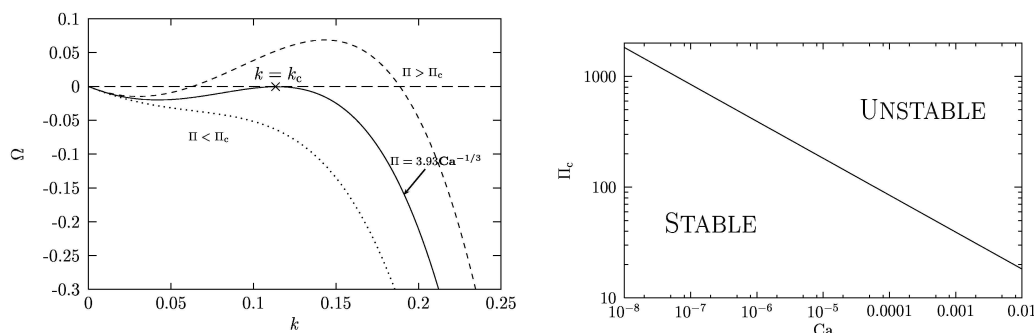


Figure 3. Top: growth rate $\Omega(k)$ of perturbations of wavelength k , for a capillary number $\text{Ca} = 10^{-3}$ and three values of the van der Waals number Π . Bottom: stability diagram of a flat film.

This shows that the interaction with the substrate is destabilizing as could be expected when considering the decreasing part of the disjoining pressure (see figure 3), whereas both evaporation and capillarity are stabilizing (first and last term of right-hand side of the equation). The electrostatic analog of the Laplace problem (11) helps understanding why evaporation is stabilizing: the electrostatic potential (the concentration) is constant at the surface of a conductor; the electric field (the evaporation rate) is larger at bumps; so evaporation decreases the height of bumps. Typical growth rates $\Omega(k)$ are shown in figure (3). The limit of stability is reached when there is one (and only one) marginally stable mode ($\Omega(k = k_c) = 0$ and $\Omega'(k = k_c) = 0$), so that at the instability onset (subscripts c)

$$\text{Ca}_c \Pi_c^3 = 243/4, \quad k_c = \sqrt{\frac{\text{Ca}_c \Pi_c}{3}}. \quad (23)$$

The uniform film is unstable when $\Pi > \Pi_c(\text{Ca}_c)$ or when $\text{Ca} > \text{Ca}_c(\Pi_c)$. The corresponding stability diagram is shown in figure (3). With the values of the capillary and Van der Waals numbers given earlier, the film is unstable; the resulting pattern has a wavelength of the order of $10 \mu\text{m}$, as observed in [9]. This stability analysis suggests a pattern of wavenumber k_c . However, a nonlinear study is required to predict the patterns when the flat film is unstable.

4.2. WEAKLY NON LINEAR ANALYSIS

We now proceed to the weakly non linear analysis to find an amplitude equation for $h(x, t)$. We use a multi-scale expansion which is valid when the spatial Fourier spectrum of $h(x, t)$ is concentrated around k_c (see Manneville [15, Chapter 8]). We look for an equation of evolution for the slowly varying function $A(X, T)$ such that $h(x, t) = A(X, T) \exp(ik_c x) + \text{c.c.}$ (c.c. stands for the complex conjugate of the preceding term). Formally, we use ϵ as an expansion parameter (this parameter has nothing to do with the one used in section 3). We assume that h is a function of both the fast scales x, t

and the slow scales $X = \epsilon x$, $T = \epsilon^2 t$. This choice for the slow scales is the natural one given that $\Omega(k)$ is maximum at k_c . We consider the neighbourhood of the marginal stability and we rescale the control parameter as

$$\Omega(k_c) = \epsilon^2 \omega(k_c).$$

From the chain rule for differentiation we must make the replacements

$$\partial_x \rightarrow \partial_x + \epsilon \partial_X, \quad \partial_t \rightarrow \partial_t + \epsilon^2 \partial_T.$$

We also assume that h can be expanded as

$$h(x, t) = \epsilon h_1(x, t) + \epsilon^2 h_2(x, t) + \dots$$

The procedure to obtain the amplitude equation (equation for $A(X, T)$) is quite standard and is detailed in appendix B. However the present case has the peculiarity that the expansion must be pursued up to order 6 as h_1 is found to vanish. This is due to the coupling between the evaporation rate and the $k = 0$ eigenmodes of L_c . In the limit $k_c \ll 1$ which is consistent with lubrication theory, and after the rescaling $X \rightarrow X/k_c$ and $T \rightarrow T/k_c$, the amplitude equation reads

$$\partial_T A = pA - 6|A|^2 A + \frac{3}{2} \partial_{XX} A - 2i \partial_{XXX} A - \frac{1}{2} \partial_{XXXX} A, \quad (24)$$

the control parameter being

$$p = \frac{1}{2} \frac{\text{Ca} - \text{Ca}_c}{\text{Ca}_c} + \frac{9}{2} \frac{\Pi - \Pi_c}{\Pi_c}. \quad (25)$$

The solution $A = 0$ of the amplitude equation becomes unstable when $p > 0$ (which is consistent with the linear stability). When $p > 0$, there is a family of stationary solutions indexed by the wavenumber Q : $A(X, T) = A_0 \exp(iQX)$, A_0 being given by $p = 6|A_0|^2 + 3/2 Q^2 + 2 Q^3 + 1/2 Q^4$. They correspond to a stationary pattern with thickness fluctuation $h(x, t) = A_0 \exp\{i(k_c + \epsilon Q)x\}$, which is modulated around the critical wavenumber k_c . Thus, as the prefactor of $|A|^2 A$ is negative, the transition from the flat state ($A = 0$) to a state with height fluctuations is a supercritical (continuous) pitchfork bifurcation.

4.3. NON-LOCALITIES AND SECONDARY INSTABILITIES

We have simplified the amplitude equation (B 11, appendix B) in the limit $k_c \rightarrow 0$ to obtain (24); at finite k_c , unusually it is an integro-differential equation which is well posed only if $A(X, T)$ vanishes quickly at $|X| = +\infty$. In order to illustrate the role the non local terms, we keep the simplest one, that is $3i\mathcal{H}[|A|^2]A$. This term does not affect the stationary states nor the nature of the bifurcation as $\mathcal{H}[|A|^2] = 0$. We also drop, for simplicity, the third and fourth spatial derivatives of the amplitude (this amounts

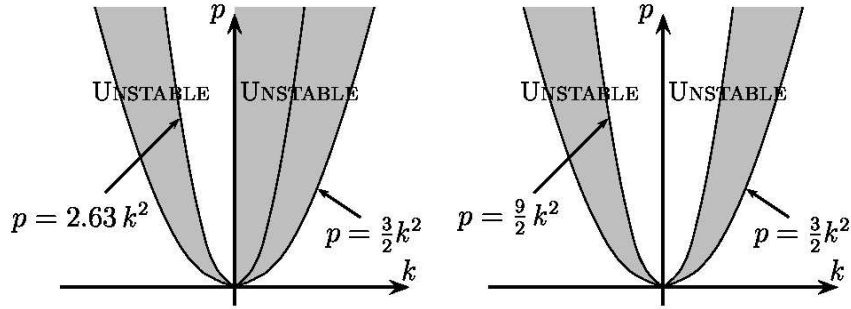


Figure 4. Stability diagram of the stationary pattern (control parameter p vs. wavenumber Q) as deduced from equation (26): with the non local term (left) and without (right). The flat film is stable only below the grey area. The pattern with wavenumber $k_c + Q$ is stable only above the grey area. None of them is stable in the grey area.

to an expansion at lowest order in the wavenumber and does not affect the nature of the secondary instabilities) so that we study the model equation:

$$\partial_T A = pA - 6|A|^2 A + \frac{3}{2} \partial_{XX} A + 3i\mathcal{H}(|A|^2)A. \quad (26)$$

It has $A_0 \exp(iQX)$ as a stationary solution provided $p = 6|A|^2 + 3/2 Q^2$ (and so $p > 3/2 Q^2$).

We study the linear stability of the stationary pattern by perturbing it with a different wavenumber:

$$A(X, T) = A_0 e^{iQX} + (a e^{i(Q+q)X} + b e^{i(Q-q)X}) e^{sT} \quad (27)$$

where s is the growth rate and q the reduced wavenumber of the perturbation. The two terms are needed in the perturbation because of the non linear coupling between modes: $Q + Q - (Q + q) \rightarrow Q - q$. Linearization of equation (26) gives an equation for the perturbation growth rate

$$s^2 + (3Q^2 + 12A_0^2)s + 9/4 Q^4 + (18A_0^2 - 9q^2)Q^2 - 18A_0^2 Q|q| = 0. \quad (28)$$

This equation has two solutions. One is always negative. If the other is positive then the stationary pattern is unstable. Its sign is that of $9/4 Q^4 + (18A_0^2 - 9q^2)Q^2 - 18A_0^2 Q|q|$. This way we obtain the stability diagram of the stationary pattern (figure 4), which is very different with or without the non local term. The corresponding secondary instability is usually called the Eckhaus instability (see Manneville [15]).

5. Conclusion

Very thin films of polar liquids may be unstable to fluctuations of the thickness when the disjoining pressure is a decreasing function of thickness. We studied this instability in the presence of diffusion limited evaporation and obtained a stability diagram. Expressing equation (23) in terms of physical quantities, the instability criterium reads

$$\frac{\rho^2 \alpha^3 h_0^6}{\gamma \mu^2 J_0^2} \gtrsim 1, \quad (29)$$

α being the opposite of the derivative of the disjoining pressure with respect to the thickness, γ the liquid-gas surface tension, μ the liquid viscosity, ρ its density, J_0 the imposed vapour diffusion rate far from the liquid and h_0 the typical thickness of the liquid film. Both evaporation and capillarity are always stabilizing. The instability can be driven by a decreasing disjoining pressure, which is the case for thin films (thickness in the range 1–100 nm) of polar liquids such as water. In particular, the numerical values of Elbaum and Lipson [9] lead to an instability of typical wavelength 10 μm in agreement with their observations.

We derived an amplitude equation for the thickness fluctuations. It showed that the transition from the flat state to a periodically modulated thickness is continuous. In contrast with usual amplitude equations, it contains non local terms. For instance, even with an integro-differential equation for the height as in the Rosensweig instability of ferrofluids, Friedrichs and Engel [14] found a local amplitude equation. These non local terms are important when the amplitude varies spatially or for the stability of the stationary pattern. As an example, we showed that the classical Eckhaus instability may be dramatically changed.

Evaporation of thin films is more complex than it might appear, and many questions remain open. We have restricted our study to diffusion limited evaporation. Much more work is required to bridge the gap with the kinetically limited evaporation studied in [10, 11, 12]. It would also be interesting to further investigate the consequences of the non local terms.

Acknowledgements

We are very grateful to A.-M. Cazabat and C. Poulard for getting us interested in evaporation of thin films. Laboratoire de Physique Statistique is associated with CNRS and with Paris VI and Paris VII universities.

Appendix A. The Hilbert transform

A.1. DEFINITION AND BASIC PROPERTIES

We define the Hilbert transform with the usual conventions:

$$\mathcal{H}[f](x) = \frac{1}{\pi} \lim_{\substack{\varepsilon \rightarrow 0^+ \\ X \rightarrow +\infty}} \int_{\varepsilon < |x-x'| < X} dx' \frac{f(x')}{x' - x} \quad (\text{A } 1)$$

where we have taken the Cauchy principal value (symmetric limit) both at x and at ∞ . The Hilbert transform has the property that $\mathcal{H}^{-1} = -\mathcal{H}$, except for constant functions for which the transform is zero ($\mathcal{H}(\text{Cst}) = 0$). It is also easy to show that

$$\mathcal{F}^{-1}(|k|\mathcal{F}[f]) = -\frac{d}{dx}\mathcal{H}[f]. \quad (\text{A } 2)$$

A.2. HILBERT TRANSFORM AND SLOW SPACE VARYING AMPLITUDE

In the weakly non-linear analysis, we have to compute quantities of the form $\mathcal{H}[A(\epsilon x) e^{ik_c x}]$, with $0 < \epsilon \ll 1$. We show here that

$$\mathcal{H}[A(\epsilon x) e^{ik_c x}] = A(\epsilon x) \mathcal{H}[e^{ik_c x}], \quad (\text{A } 3)$$

is a good approximation for ϵ sufficiently small (actually $\epsilon < |k_c|$). This formula was first given without a validity criterium by Friedrichs and Engel [14]. The result is obvious if $\epsilon = 0$. Since $A_\epsilon(x) = A(\epsilon x)$ varies significantly only for a variation of x of the order of $1/\epsilon$, the Fourier transform $\mathcal{F}[A_\epsilon](k)$ of A_ϵ must be negligible outside $(-\epsilon, \epsilon)$.

Let us first assume that the support of $\mathcal{F}[A_\epsilon](k)$ is included in $(-\epsilon, \epsilon)$ (i. e. it vanishes outside). Then, using $\mathcal{H}[e^{ikx}] = i \operatorname{sgn} k e^{ikx}$ ($\operatorname{sgn} k = \pm 1$ if $\pm k > 0$), we have

$$\mathcal{H}[A_\epsilon(x) e^{ik_c x}] = i e^{ik_c x} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} dk \mathcal{F}[A_\epsilon](k) \operatorname{sgn}(k + k_c) e^{ikx}.$$

Thus, (A 3) is prooved if $\epsilon < |k_c|$.

If $\mathcal{F}[A_\epsilon](k)$ does not vanish outside of $(-\epsilon, \epsilon)$, one can show that, when $\epsilon < |k_c|$, the error for (A 3) is of the order of $\int_{1/\epsilon}^{\infty} \mathcal{F}[A](k) dk$.

Appendix B. Weakly non linear analysis

Here we detail the weakly non linear analysis outlined in section 4.2. We consider the neighbourhood of the stability limit, so that we rescale the control parameter according to

$$\Omega(k_c) = \epsilon^2 \omega(k_c)$$

We start with equations (8,20), assume that h is a function of x, X, t, T (fast and slow scales) and substitute the derivatives according to

$$\partial_x \rightarrow \partial_x + \epsilon \partial_X, \quad \partial_t \rightarrow \partial_t + \epsilon^2 \partial_T.$$

The height h is expanded as

$$h(x, t) = \epsilon h_1(x, t) + \epsilon^2 h_2(x, t) + \dots$$

Equations (8,20) can be formally rewritten as

$$Lh = \mathcal{N}(h),$$

L being the linear part of the evolution operator which is expanded as $L = L_c + \epsilon L_1 + \epsilon^2 L_2 + \dots$,

$$\begin{aligned} L_c &= \frac{1}{3\text{Ca}} \frac{\partial^4}{\partial x^4} + \frac{1}{3}\Pi \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x} \mathcal{H}, \quad L_1 = \left\{ \frac{4}{3\text{Ca}} \frac{\partial^3}{\partial x^3} + \frac{2}{3}\Pi \frac{\partial}{\partial x} - \mathcal{H} \right\} \frac{\partial}{\partial X}, \\ L_2 &= -\omega(k_c) + \frac{\partial}{\partial T} + \left\{ \frac{2}{\text{Ca}} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{3}\Pi \right\} \frac{\partial^2}{\partial X^2}, \\ L_3 &= \frac{4}{3\text{Ca}} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial^3}{\partial X^3}, \quad L_4 = \frac{1}{3\text{Ca}} \frac{\partial^4}{\partial X^4}. \end{aligned}$$

We now proceed to the solution order by order.

Order ϵ^1 : The equation is linear

$$L_c h_1 = 0 \tag{B 1}$$

Since the null space of L_c also contains slow space varying height profiles (i.e. functions of X) the general solution is $h_1 = (A_{11}(X, T) e^{ik_c x} + \text{c.c.}) + A_{10}(X, T)$, where the k_c wavenumber is given by the linear stability analysis (§ 4.1).

Order ϵ^2 : The equation has the form

$$L_c h_2 = -L_1 h_1 - \mathcal{N}^{(2)}(h_1). \tag{B 2}$$

We find $L_1 h_1 = -\partial_X \mathcal{H}[A_{10}]$ and, decomposing $\mathcal{N}^{(2)}(h_1)$ into its Fourier modes $(\mathcal{N}_{22} e^{2ik_c x} + \text{c.c.}) + (\mathcal{N}_{21} e^{ik_c x} + \text{c.c.}) + \mathcal{N}_{20}$,

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_{22} &= \left\{ -2k_c^2 \Pi + \frac{2k_c^4}{\text{Ca}} + \frac{1}{2}k_c^2 \right\} A_{11}^2, \quad \mathcal{N}_{21} = \left\{ \frac{k_c^4}{\text{Ca}} - k_c^2 \Pi \right\} A_{11} A_{10}, \\ \mathcal{N}_{20} &= -k_c^2 |A_{11}|^2. \end{aligned}$$

The right-hand side must be orthogonal to the null space of L_c so that $\mathcal{N}_{21} = 0$ and $\partial_X \mathcal{H}[A_{10}] = -k_c^2 |A_{11}|^2$. It implies $h_1 = 0$, thus $L_c h_2 = 0$. The solution to (B 2) is then

$$h_2 = (A_{21}(X, T) e^{ik_c x} + \text{c.c.}) + A_{20}(X, T).$$

Order ϵ^3 : Due to $h_1 = 0$, the equation does not contain non-linear contributions

$$L_c h_3 = -L_1 h_2. \quad (\text{B } 3)$$

Again, the right-hand side has to be orthogonal to the null space of L_c , so that $A_{20} = 0$. Thus, $h_3 = (A_{31}(X, T) e^{ik_c x} + \text{c.c.}) + A_{30}(X, T)$. In contrast with standard weakly non-linear studies [15], this order does not give the amplitude equation.

Order ϵ^4 : The equation is

$$L_c h_4 = -L_1 h_3 - L_2 h_2 - \mathcal{N}^{(4)}(h_2), \quad (\text{B } 4)$$

where

$$\begin{aligned} \mathcal{N}^{(4)}(h_2) &= (\mathcal{N}_{42} e^{2ik_c x} + \text{c.c.}) + \mathcal{N}_{40}, \\ \mathcal{N}_{42} &= \left\{ -2k_c^2 \Pi + \frac{2k_c^4}{\text{Ca}} + \frac{1}{2} k_c^2 \right\} A_{21}^2, \quad \mathcal{N}_{40} = -k_c^2 |A_{21}|^2. \end{aligned}$$

The secular part of $\mathcal{N}^{(4)}(h_2)$ vanishes since $A_{20} = 0$.

The right-hand side of equation (B 4) must be orthogonal to the null space of L_c so that

$$-\frac{\partial}{\partial X} \mathcal{H}[A_{30}] = k_c^2 |A_{21}|^2 \quad (\text{B } 5)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} - \omega(k_c) + \left\{ \frac{1}{3} \Pi \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{2}{\text{Ca}} k_c^2 \right\} \frac{\partial^2}{\partial X^2} \right) A_{21} = 0. \quad (\text{B } 6)$$

The solution to (B 4) is

$$h_4 = (A_{42}(X, T) e^{2ik_c x} + \text{c.c.}) + (A_{41}(X, T) e^{ik_c x} + \text{c.c.}) + A_{40}(X, T),$$

where

$$A_{42} = \frac{1}{\Omega(2k_c)} \left\{ -2k_c^2 \Pi + \frac{2k_c^4}{\text{Ca}} + \frac{1}{2} k_c^2 \right\} A_{21}^2.$$

Order ϵ^5 : The equation is

$$L_c h_5 = -L_1 h_4 - L_2 h_3 - L_3 h_2 - \mathcal{N}^{(5)}(h_2, h_3), \quad (\text{B } 7)$$

where

$$\begin{aligned}\mathcal{N}^{(5)}(h_2, h_3) &= (\mathcal{N}_{52} e^{2ik_c x} + \text{c.c.}) + (\mathcal{N}_{51} e^{ik_c x} + \text{c.c.}) + \mathcal{N}_{50}, \\ \mathcal{N}_{52} &= \left(\frac{4k_c^4}{\text{Ca}} - 4\Pi k_c^2 + k_c^2 \right) A_{31} A_{21} + i \left(-\frac{8k_c^3}{\text{Ca}} + 4\Pi k_c - k_c \right) A_{21} \frac{\partial A_{21}}{\partial X} \\ \mathcal{N}_{51} &= \left(-\Pi k_c^2 + \frac{k_c^4}{\text{Ca}} \right) A_{30} A_{21} \\ \mathcal{N}_{50} &= -k_c^2 (\overline{A_{31}} A_{21} + \overline{A_{21}} A_{31}) + k_c \left(i \frac{\partial A_{21}}{\partial X} \overline{A_{21}} - i \frac{\partial \overline{A_{21}}}{\partial X} A_{21} \right).\end{aligned}$$

The right-hand side of equation (B7) must be orthogonal to the null space of L_c so that

$$\left(-\Pi k_c^2 + \frac{k_c^4}{\text{Ca}} \right) A_{30} A_{21} + \frac{4(ik_c)}{3\text{Ca}} \frac{\partial^3 A_{21}}{\partial X^3} + \left\{ \left(-\frac{2k_c^2}{\text{Ca}} + \frac{\Pi}{3} \right) \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \omega(k_c) + \frac{\partial}{\partial T} \right\} A_{31} = 0, \quad (\text{B } 8)$$

$$\frac{\partial}{\partial X} \mathcal{H}[A_{40}] = A_{30} + \frac{\Pi}{3} \frac{\partial^2}{\partial X^2} A_{30} + \frac{\partial}{\partial T} A_{30} + \mathcal{N}_{50}. \quad (\text{B } 9)$$

Even if (B8) is non-linear in A_{21} (see (B5)), it does not give the nature of the bifurcation. This is why we carry on computations to next order.

The solution at this order is

$$h_5 = (A_{52}(X, T) e^{2ik_c x} + \text{c.c.}) + (A_{51}(X, T) e^{ik_c x} + \text{c.c.}) + A_{50}(X, T),$$

where

$$A_{52} = \frac{1}{\Omega(2k_c)} \left(\mathcal{N}_{52} + i\Omega'(2k_c) \frac{\partial}{\partial X} A_{42} \right).$$

Order ϵ^6 : The equation has the form

$$L_c h_6 = -L_1 h_5 - L_2 h_4 - L_3 h_3 - L_4 h_2 - \mathcal{N}^{(6)}(h_2, h_3, h_4) \quad (\text{B } 10)$$

We only need the part of $\mathcal{N}^{(6)}$ which has wavenumber k_c :

$$\begin{aligned}\mathcal{N}_{61} &= \left(-\Pi k_c^2 + \frac{k_c^4}{\text{Ca}} - \frac{7k_c^3}{2} \right) \overline{A_{21}} A_{21}^2 + \left(-\Pi k_c^2 + \frac{7k_c^4}{\text{Ca}} \right) A_{42} \overline{A_{21}} \\ &\quad + i \left(2\Pi k_c - \frac{4k_c^3}{\text{Ca}} \right) A_{30} \frac{\partial}{\partial X} A_{21} + \left(-\Pi k_c^2 + \frac{k_c^4}{\text{Ca}} \right) A_{31} A_{30} \\ &\quad + i \left(2\Pi k_c - \frac{k_c^3}{\text{Ca}} \right) A_{21} \frac{\partial}{\partial X} A_{30} + \left(\frac{k_c^4}{\text{Ca}} - \Pi k_c^2 \right) A_{40} A_{21} \\ &\quad - k_c A_{21} \frac{\partial}{\partial X} \mathcal{H}[A_{30}].\end{aligned}$$

After solving equations (B 5,B 9) for A_{30} and A_{40} , we use the solvability condition that the right-hand side of (B 10) is orthogonal to the null space of L_c and we obtain an equation for A_{41} . Introducing

$$A = \epsilon A_{11} + \epsilon^2 A_{21} + \epsilon^3 A_{31} + \epsilon^4 A_{41} + \dots,$$

the last equation for A_{41} can be resummed with equations (B 6,B 8) for A_{21} and A_{31} . We finally obtain the amplitude equation for $A(X, T)$:

$$\begin{aligned} & \left\{ \left(-\frac{2}{\text{Ca}} k_c^2 + \frac{\Pi}{3} \right) + i \left(\frac{4}{3\text{Ca}} k_c - \frac{\Pi}{3} \right) \frac{\partial}{\partial X} + \frac{1}{3\text{Ca}} \frac{\partial^2}{\partial X^2} \right\} \frac{\partial^2 A}{\partial X^2} \\ & - \Omega(k_c) A + \frac{\partial A}{\partial T} + \gamma |A|^2 A + i \left(2\Pi k_c^3 - \frac{4k_c^5}{\text{Ca}} \right) \mathcal{H} \left[\int |A|^2 \right] \frac{\partial}{\partial X} A \\ & - i \left\{ k_c^2 \left(2\Pi k_c - \frac{k_c^3}{\text{Ca}} \right) - k_c \left(\frac{k_c^4}{\text{Ca}} - \Pi k_c^2 \right) \right\} \mathcal{H}[|A|^2] A \\ & + \left(\frac{k_c^4}{\text{Ca}} - \Pi k_c^2 \right) \left\{ k_c^2 \iint \left(-\Omega(k_c) + \frac{\partial}{\partial T} + \frac{\partial}{\partial X} \mathcal{H} \right) |A|^2 + 2ik_c \int \mathcal{H} \left[A \frac{\partial \bar{A}}{\partial X} \right] \right\} A = 0, \end{aligned} \quad (\text{B } 11)$$

where

$$\begin{aligned} \gamma = & \left(-\Pi k_c^2 + \frac{k_c^4}{\text{Ca}} - \frac{7k_c^3}{2} \right) + \frac{1}{\Omega(2k_c)} \left(-\Pi k_c^2 + \frac{7k_c^4}{\text{Ca}} \right) \left(-2k_c^2 \Pi + \frac{2k_c^4}{\text{Ca}} + \frac{1}{2} k_c^2 \right) \\ & + k_c^3 + \left(\frac{k_c^4}{\text{Ca}} - \Pi k_c^2 \right) \left(\frac{\Pi k_c^2}{3} - 2k_c \right). \end{aligned}$$

The simplification of the amplitude equation in the limit of small k_c is given in section 4.2.

References

1. A. Oron, S. H. Davis, and S. G. Bankoff, Long-scale evolution of thin liquid films.. *Rev. Mod. Phys.* 69 (1997) 931–980.
2. C. Redon, F. Brochard-Wyart, and F. Rondelez, Festoon instabilities of slightly volatile liquids during spreading. *J. Phys. II France* 2 (1992) 1671–1676.
3. C. Poulard, O. Benichou, and A. M. Cazabat, Freely receding evaporating droplets. *Langmuir* 19 (2003) 8828–8834.
4. P. Kavehpour, B. Ovryn, and G. H. McKinley, Evaporatively-driven Marangoni instabilities of volatile liquid spreading on thermally conductive substrates. *Colloid Surface A*. 206 (2002) 409–423.
5. A. E. Hosoi, and W. M. Bush, Evaporative instabilities in climbing films. *J. Fluid Mech.* 442 (2001) 217–239.

6. J. B. Fournier and A. M. Cazabat, Tears of wine. *Europhys. Lett.* 20 (1992) 517–524.
7. S. B. G. M. O'Brien, On Marangoni drying: nonlinear kinematic waves in a thin film. *J. Fluid Mech.* 254 (1993) 649–670.
8. R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten, Contact line deposit in an evaporating drop. *Phys. Rev. E* 62 (1999) 217–239.
9. M. Elbaum and S. G. Lipson, How Does a Thin Wetted Film Dry Up?. *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 3562–3565.
10. J. P. Burelbach, S. G. Bankoff, and S. H. Davis, Nonlinear stability of evaporating/condensing liquid film. *J. Fluid Mech.* 195 (1988) 463–494.
11. N. Samid-Merzel, S. G. Lipson, and D. S. Tannhauser, Pattern formation in drying water films. *Phys. Rev. E* 57 (1998) 2906–2913.
12. A. V. Lyushnin, A. A. Golovin, and L. M. Pismen, Fingering instability of thin evaporating liquid films. *Phys. Rev. E* 65 (2002).
13. A. Sharma and A. T. Jameel, Nonlinear stability, rupture, and morphological phase-separation of thin films on apolar and polar substrates. *J. Colloid Interf. Sci.* 161 (1993) 190–208.
14. R. Friedrichs and A. Engel, Nonlinear analysis of the Rosensweig instability. *Europhys. Lett.* 63 (2003) 826–832.
15. P. Manneville, *Dissipative structures and weak turbulence*. New York: Academic Press (1990) 448pp.

Conclusion de la deuxième partie

Dans cette partie, nous avons vu que le rôle de l'évaporation vis-à-vis de la stabilité d'un film liquide mince ne revêt pas un caractère universel. Ainsi, en considérant la compétition entre les effets limitants que sont la diffusion dans le gaz et le taux de transfert des molécules au travers de l'interface, nous avons montré que ce rôle peut être aussi bien stabilisant que déstabilisant pour un film d'épaisseur initialement uniforme. Lorsque l'évaporation est limitée exclusivement par le taux de transfert, on s'attend à ce que l'interface présente une instabilité. Au contraire, pour le cas limité par la diffusion dans la phase gazeuse, l'évaporation est stabilisante et d'autres mécanismes doivent être invoqués pour expliquer l'apparition d'une instabilité. Ainsi, dans ce régime, lorsque, d'une part, les effets thermocapillaires (effet Marangoni) se manifestent, et d'autre part, lorsque les forces microscopiques (en particulier, les forces de Van der Waals pour un fluide polaire) sont importantes, nous avons prédit un seuil à partir duquel le processus d'évaporation devient instable.

Le modèle que nous avons développé dans le chapitre 3 généralise la classe des modèles à une seule phase en ce sens que le taux de transfert des molécules au travers de l'interface intervient comme une condition aux limites pour la diffusion dans la phase gazeuse. Cette condition traduit simplement la conservation de la matière à l'interface et confère au problème de Laplace associé à la diffusion un caractère mixte¹². Nous avons considéré, tout comme Burelbach *et al.* [15], la limite où la densité, la viscosité et la conductivité thermique du gaz sont beaucoup plus petites que celles du liquide ; le bilan énergétique à l'interface ne dépend alors de la dynamique dans la phase gazeuse qu'au travers du taux d'évaporation. D'autre part, l'importance relative de la diffusion vis-à-vis du taux de transfert dépend de la valeur de deux nombres sans dimension, de sorte que les situations pour lesquelles le taux d'évaporation est exclusivement limité par l'un ou l'autre de ces mécanismes apparaissent comme des cas limites appropriés de notre analyse.

Pour caractériser la dynamique de croissance du premier mode linéairement instable nous avons réalisé une analyse faiblement non-linéaire. Pour simplifier

¹²cette condition aux limites est intermédiaire entre celle des problèmes de type Dirichlet, portant sur les valeurs de la solution au bord d'un certain domaine, et celle de type Neumann, portant sur la dérivée normale au bord du domaine.

cette étude et obtenir des prédictions analytiques, nous avons, dans les deux situations envisagées, considéré le régime d'évaporation limitée par la diffusion. Nous avons montré que la bifurcation est super-critique. Ce résultat implique, d'une part que le seuil de l'instabilité doit être bien défini expérimentalement, et que l'on s'attend à observer des motifs stables. Ainsi, dans ce régime où la perte de matière se produit lentement, nous ne prédisons pas la nucléation brutale de région sèches, contrairement aux simulations de Krishnamoorthy *et al.* [53] et à l'étude de VanHook *et al.* [117] (pour lesquelles le chauffage est important). Par ailleurs, la nature non-locale du taux d'évaporation subsiste dans les équations d'amplitude que nous avons obtenues et qui présentent des termes comportant des transformées de Hilbert¹³. Le problème de savoir si un système dont la dynamique est gouvernée par une interaction à longue portée sera ou non décrit, à la limite des grandes longueurs d'onde, par une équation non-locale a été considéré par Kassner *et al.* [48]. En partant d'équations modèles pour un solide uniaxialement contraint¹⁴, les auteurs dérivent une équation d'amplitude non-locale formellement proche des nôtres mais dans une situation linéairement instable (loin de la stabilité marginale). Toutefois, d'autres modèles d'interface couplée à un champ Laplacien, conduisent à des équations locales (e.g. Friedrichs *et al.* [33], pour l'instabilité de Rosensweig). À ce jour, aucun critère général ne permet de prédire l'effet des interactions à longue portée sur les modulations d'une instabilité périodique au voisinage du seuil. Nous pouvons seulement insister sur la particularité suivante du modèle que nous avons traité : au point critique, la relation de dispersion s'annule pour deux valeurs du nombre d'onde¹⁵.

Ce travail suggère l'étude de situations plus compliquées comme celle où la diffusion de la vapeur et le taux de transfert sont importants dans le régime non-linéaire. Son extension à trois dimensions ne doit poser, à priori, que des difficultés d'ordre technique, mais l'application à des géométries finies comme celle des gouttes exigera au plus, un traitement numérique, au moins, la justification d'approximations supplémentaires (pour surmonter les difficultés liées à la divergence du taux d'évaporation à la ligne de contact). Les conséquences de la présence de termes non-locaux dans l'équation d'amplitude demanderaient, elles aussi, une analyse plus complète (voir le cas simplifié pour les instabilités secondaires dans le chapitre 2). Enfin, au-delà de permettre de se passer de l'approximation de lubrification pour décrire la couche liquide, le traitement numérique complet du système à deux phases devrait permettre de tenir compte de la non-stationnarité de l'état de base, mais aussi de la convection (thermique, entre autres) dans la phase gazeuse.

¹³ces termes sont aussi non-linéaires, ce qui provient essentiellement des propriétés de cette transformation intégrale à l'approximation des grandes longueurs d'onde (cf. chapitre 3, appendice B).

¹⁴dont le flambage de la surface libre s'appelle l'instabilité de Grinfeld [18].

¹⁵pour une valeur finie $k = k_c$ et aux longueurs d'onde infinies $k = 0$.

Conclusion et Perspectives

Ce travail de thèse a aussi été l'objet d'études théoriques, aussi bien analytiques que numériques, et expérimentales d'objet minces, liquides et solides. En employant différentes techniques et approches, nous espérons avoir illustré, au travers de ce mémoire, la diversité et la richesse des problèmes de stabilité des films minces et de focalisation de l'énergie élastique dans les plaques minces. Nous reprenons ici nos principales conclusions en évoquant des ouvertures et des prolongements possibles.

Croissance des gels

Une bicouche de gels préparée de telle sorte que seule la couche supérieure puisse croître, et présentant donc un contraste de longueur, flambe en produisant un réseau de singularités localisées à la surface libre. Expérimentalement, lorsque le système a atteint un état d'équilibre, nous avons observé que ces singularités s'organisent de façon régulière et que la longueur d'onde des motifs augmente comme l'épaisseur de la couche en expansion. Par un modèle traité numériquement, nous avons montré que les propriétés qualitatives et quantitatives des structures obtenues peuvent être comprises, sauf au voisinage immédiat des singularités, dans le cadre de l'élasticité linéaire.

Une prolongation intéressante de ce travail serait de réaliser des expériences comparables dans des géométries plus compliquées. On peut par exemple imaginer une procédure permettant de préparer une bicouche sphérique de gels (une sphère de gel incluse liée chimiquement à une coquille gonflante de même rayon interne) et étudier ainsi le flambage d'une structure sans bords (qui pourrait être rapprochée du cortex cérébral, voir e.g. Richman *et al.* [93]). De la même manière, on pourrait envisager de répondre à d'autres questions : quelle est l'influence de la géométrie imposée au bord d'une structure élastique en croissance ? En particulier, permettent-elles de produire des reliefs organisés à une plus grande échelle que la longueur d'onde (e.g. les micro-reliefs de la peau et notamment les empreintes digitales, cf. Kucken *et al.* [54]) ? Peut-on obtenir, en utilisant des gels ioniques, des motifs présentant une cascade d'échelles de longueur comme il en apparaît sur le bord de certaines feuilles et fleurs (Sharon *et al.* [102]) ou encore des feuilles de plastiques déchirées ?

D'un point de vue théorique, certaines questions importantes justifieraient une étude plus poussée. En particulier : l'état d'équilibre dépend-t-il ou non de la dynamique du processus de croissance (associée à la diffusion de l'eau au sein de la structure) ? En quoi le confinement rend-il favorable l'apparition des singularités ? Tout comme l'énergie de traction dans les plaques minces, peut-on comprendre les plis en terme d'une énergie, de nature particulière, qui se focalise au voisinage de ces derniers ?

Papier froissé

Dans ce chapitre, nous proposons un modèle simple de la répartition des échelles de longueurs dans une feuille de papier froissée. À l'aide d'un traitement numérique, nous avons observé, à l'instar de travaux expérimentaux [9], une large dispersion de la distribution de la taille des plis. De plus, dans le régime des forts confinements, pour lequel l'encombrement stérique joue un rôle prépondérant, nous avons relié la largeur de cette dispersion à une propriété globale du système correspondant aux nombres de couches qui le constituent.

L'étude théorique de configurations froissées d'objets élastiques minces reste un sujet encore peu étudié car techniquement difficile. Ainsi, dans le cadre de notre approche, quelques raffinements devraient nous permettre d'obtenir des résultats plus précis ou d'envisager l'extension à trois dimensions. Tout d'abord, il serait intéressant de généraliser notre modèle en permettant l'apparition/disparition de nouveaux plis. D'autre part, le traitement des auto-intersections constitue la principale limitation de nos calculs (pour $N = 60$ par exemple, il correspond typiquement à 93% du temps machine pour l'exécution totale). Autrement dit, un gain de vitesse pour la procédure associée doit permettre une diminution proportionnelle du temps total d'exécution. C'est pourquoi, dans des travaux en cours, nous nous efforçons d'optimiser au maximum la recherche d'auto-intersection (c.f. Annexe A) en subdivisant l'espace ou en introduisant des critères supplémentaires permettant de réduire le nombre de tests.

Évaporation des films minces

Dans la deuxième partie de cette thèse, nous étudions deux mécanismes, l'un thermocapillaire, l'autre faisant intervenir les forces de Van der Waals, de déstabilisation d'un film mince en évaporation. Afin d'évaluer la quantité de matière passant de la phase liquide à la phase vapeur (le taux d'évaporation), nous avons considéré la compétition entre les deux effets limitants que sont le taux de transfert à l'interface et la diffusion dans le gaz. Dans ce cadre général, le traitement *one-sided* des problèmes d'évaporation (Burelbach *et al.* [15], Prosperetti *et al.* [90]) constitue un cas limite. Grâce à une analyse faiblement non-linéaire du régime limité par la diffusion, nous montrons que l'instabilité est continue et prédisons ainsi, au voisinage du seuil, des motifs stationnaires.

Un prolongement intéressant de ce travail consisterait à étendre l'analyse à des systèmes de taille finie tels que les gouttes ce qui améliorerait la comparaison avec les expériences. Des calculs plus généraux, e.g. dans le régime où l'évaporation est limitée à la fois par la diffusion et par le taux de transfert, ainsi qu'une étude numérique complète du système à deux phases nous permettraient aussi d'accéder à une compréhension théorique plus précise.

D'un point de vue des applications possibles, rappelons que certaines techniques de préparation de couches minces consistent en la condensation de la vapeur du matériau sur une surface solide. Si l'on se place dans les conditions du régime limité par la diffusion et que l'on est capable de geler brutalement le processus, on peut imaginer que ce travail conduise à de nouvelles techniques pour la fabrication d'objets minces présentant un relief périodique de longueur d'onde donnée.

Appendices

Annexe A

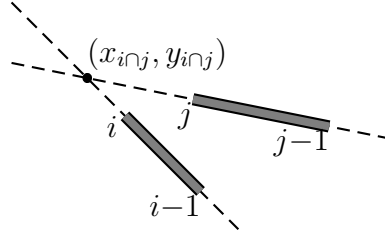
Recherche d'auto-intersections

Nous présentons ici la procédure de détection d'auto-intersections.

Test général

Dans un plan muni d'une base, on peut vérifier très facilement si deux segments ont une intersection. Il suffit de calculer les coordonnées de l'intersection des droites définies par ces segments et de vérifier si elle appartient ou non simultanément aux deux segments. Dans le cas qui nous intéresse, la situation est légèrement plus compliquée puisque les segments ont une épaisseur finie h .

La question géométrique est alors de savoir si les bandes d'épaisseur h se superposent :



Ce problème est équivalent à celui qui consiste à vérifier que l'intersection ne se trouve pas sur des bandes identiques mais d'épaisseur $2h$ ¹. Si $(x_{i \cap j}, y_{i \cap j})$ désignent les coordonnées (cartésiennes de l'intersection et si l'on note \mathbf{n}_i (resp. \mathbf{t}_i) le vecteur unitaire normal (resp. tangent) au segment joignant les points $i-1$ et i (appelons-le simplement le segment i), la condition pour qu'il y ait recouvrement s'explique

$$\left| \begin{pmatrix} x_{i \cap j} - x_i^m \\ y_{i \cap j} - y_i^m \end{pmatrix} \cdot \mathbf{t}_i \right| < \frac{1}{2}d(i, i-1) + h$$

¹pour être plus précis, ce problème est un peu plus restrictif que le problème du recouvrement des segments.

et

$$\left| \begin{pmatrix} x_{i \cap j} - x_i^m \\ y_{i \cap j} - y_i^m \end{pmatrix} \cdot \mathbf{n}_i \right| < h$$

où $\mathbf{r}_i^m = (x_i^m, y_i^m)$ désigne le milieu du segment i et $d(i, i-1)$ est la longueur du segment $(i, i-1)$.

Avec des tests intermédiaires ; Optimisation

Le test précédent doit être effectué pour toutes les paires de segments. En terme de temps machine, cela signifie que le nombre d'opérations augmente avec le nombre de plis comme N^2 . La question de l'optimisation pour la recherche d'auto-intersection doit donc être examinée avec soin. Tout d'abord, le dénombrement du nombre d'auto-intersection n'est pas, pour la minimisation de l'énergie, une opération nécessaire : si au moins une auto-intersection est mise en évidence le calcul peut être interrompu². Ce qu'il est important de bien noter ici est que pour qu'une itération de l'algorithme de minimisation soit effectivement réalisée, le test de toutes les paires de segment doit être mené à bien. Le compromis (idéal) est donc le suivant : il s'agit de détecter très vite au moins une auto-intersection et de reconnaître rapidement une configuration auto-évitante (puisque un calcul complet de l'énergie n'est finalement effectué que dans ce cas). Pour se rapprocher de cet objectif, nous avons mis en place une procédure qui ne calcule qu'en dernier recours les coordonnées de l'intersection entre les deux segments définies précédemment et qui repose sur un certain nombre de tests intermédiaires.

Dans ce paragraphe, nous présentons les différentes étapes de la recherche d'auto-intersections telles que nous les avons effectuées dans les calculs de minimisation.

Considérons un segment i . Il définit une droite partageant le plan en deux. Si les deux extrémités d'un autre segment se trouvent dans l'un de ces demi-plans, les deux segment ne peuvent pas se couper. Pour tenir compte de l'épaisseur finie h , nous reprenons les notations introduites plus haut. Une condition suffisante pour que les segments i et j ne se coupent pas est :

$$\begin{aligned} \{(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i^m) \cdot \mathbf{n}_i\} \times \{(\mathbf{r}_{j-1} - \mathbf{r}_i^m) \cdot \mathbf{n}_i\} &> 0 \\ \text{et } |(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i^m) \cdot \mathbf{n}_i| &> h \quad (k = j, j-1) \end{aligned}$$

Si cette condition n'est pas satisfaite, on vérifie alors que les extrémités des 2 segments ne se trouvent pas à l'intérieur dans les boîtes d'épaisseur $2h$ (que les segments partagent en deux rectangles parallèles d'épaisseur h). Dans le cas contraire, l'énergie renvoie une valeur arbitrairement grande. Précisément, le test

²l'énergie renvoie alors une valeur arbitrairement grande et l'itération n'est pas prise en compte par l'algorithme de Powell.

s'écrit :

$$\begin{aligned} & (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i^m) \cdot \mathbf{n}_i < \frac{1}{2}d(i, i-1) + h \quad \text{et} \quad |(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i^m) \cdot \mathbf{n}_i| < h \\ \text{ou} \quad & (\mathbf{r}_{j-1} - \mathbf{r}_i^m) \cdot \mathbf{n}_i < \frac{1}{2}d(i, i-1) + h \quad \text{et} \quad |(\mathbf{r}_{j-1} - \mathbf{r}_i^m) \cdot \mathbf{n}_i| < h. \end{aligned}$$

Le calcul des coordonnées du point $(x_{i \cap j}, y_{i \cap j})$ et le test associé (§ précédent) n'est effectué qu'en cas d'échec du test précédent.

Annexe B

Taux d'évaporation ; Un problème de passage à la limite

Pour évaluer le taux d'évaporation J^+ au-dessus de l'interface liquide/vapeur dans le cas limité par la diffusion, nous avons exploité une analogie électrostatique pour laquelle \mathbf{J} se calcule comme le champ électrique associé à une certaine densité superficielle de charge σ (annexe A, 3). Pour obtenir une représentation intégrale de ce champ, nous avons utilisé d'une part le théorème de Gauss, donnant le saut normal $(\mathbf{J}^+ - \mathbf{J}^-) \cdot \mathbf{n}$ (\mathbf{J}^- désignant le champ électrique en-dessus de l'interface et \mathbf{n} étant la normale à l'interface au point considéré) et invoqué d'autre part une propriété reliant la somme $(\mathbf{J}^+ + \mathbf{J}^-)$ à une intégrale en valeur principale de Cauchy. Le but du présent chapitre est de justifier cette propriété³ en effectuant directement le passage à la limite.

Essayons de sentir de quoi il s'agit en prenant l'exemple suivant : considérons la quantité

$$F(x, z) = \int \frac{(x - x')f(x') \, dx'}{(x - x')^2 + (z - h(x'))^2} \quad (\text{B.1})$$

où f et h sont des fonctions suffisamment régulières. Nous voulons étudier la limite de $F(x, h(x) + \epsilon) + F(x, h(x) - \epsilon)$ lorsque $\epsilon \rightarrow 0^+$. Si l'on passe sans précautions la limite sous le signe \int , on voit que

$$F(x, h(x) + \epsilon) + F(x, h(x) - \epsilon) \xrightarrow{\epsilon \rightarrow 0^+} 2 \int \frac{(x - x')f(x') \, dx'}{(x - x')^2 + (h(x) - h(x'))^2} \quad (\text{B.2})$$

et donc que l'intégrale n'est pas définie (dès que $f(x) \neq 0$). Par contre, cette quantité a un sens si l'intégrale est interprétée en terme de valeur principale de Cauchy au point $x' = x$. C'est ce point technique que nous voulons éclaircir ici.

³Notons que cette propriété montre que les quantités \mathbf{J}^+ et \mathbf{J}^- sont bien définies.

Position du problème

Reprenons les notations de l'article.

$$\mathbf{J}(x, h(x) \pm \epsilon) = \int \sigma(x') \frac{(x - x')\mathbf{e}_x + (h(x) - h(x') \pm \epsilon)\mathbf{e}_z}{(x - x')^2 + (h(x) - h(x') \pm \epsilon)^2} d\ell(x')$$

$d\ell = \sqrt{1 + (\frac{dh}{dx})^2} dx$ étant l'élément de longueur.

Pour alléger les expressions, nous supposons dans la suite $x = 0$ et nous introduisons $\phi(x) = \frac{h(x) - h(0)}{x}$. Plutôt que d'évaluer la somme $(\mathbf{J}^+ + \mathbf{J}^-)$, et ce afin de démontrer un résultat un peu plus général⁴, nous nous intéresserons aux limites :

$$J_x^\pm = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int \varphi(x) \frac{-x}{x^2 + (\pm\epsilon - x\phi(x))^2} dx,$$

$$J_y^\pm = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int \varphi(x) \frac{\pm\epsilon - x\phi(x)}{x^2 + (\pm\epsilon - x\phi(x))^2} dx.$$

Passage à la limite

On effectue la décomposition :

$$\frac{x}{x^2 + (\pm\epsilon - x\phi(x))^2} = \frac{x}{x^2(1 + \phi(x)^2) + \epsilon^2} - \frac{\pm 2\epsilon x^2 \phi(x)}{[x^2(1 + \phi(x)^2) + \epsilon^2][x^2 + (\pm\epsilon - x\phi(x))^2]}.$$

Pour le premier terme, pour lequel le signe de ϵ n'intervient pas, on peut facilement montrer⁵

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{x}{x^2(1 + \phi(x)^2) + \epsilon^2} = \text{PV} \frac{1}{x(1 + \phi(x)^2)}.$$

Occupons nous du deuxième terme. L'intégrale à calculer s'écrit, après le changement de variable $x = \pm\epsilon u$,

$$\mp \int \frac{2u^2 \phi(\pm\epsilon u) \varphi(\pm\epsilon u) du}{[u^2(1 + \phi(\pm\epsilon u)^2) + 1][u^2(1 + \phi(\pm\epsilon u)^2) + 1 \mp 2u\phi(\pm\epsilon u)]}$$

et le passage à la limite sous le signe somme est légitime⁶. En remarquant que $\phi(0) = h'(0)$ en en faisant un autre changement de variable ($t = \pm u\sqrt{1 + h'(0)^2}$),

⁴permettant notamment de voir d'où vient la différence selon que l'on prenne la limite par au-dessus ou par en-dessous de l'interface.

⁵par exemple en passant par les fonctions caractéristiques (continues en $x = 0$) et en utilisant les théorèmes de densité ou en partant de $\epsilon/(x^2 + \epsilon^2) \rightarrow_{\epsilon \rightarrow 0^+} \pi \delta(x)$.

⁶En supposant que $\sup_x |\phi(x)| < 1$ et grâce à la minoration $u^2(1 + \phi(\pm\epsilon u)^2) + 1 \mp 2u\phi(\pm\epsilon u) > 1 - \phi(\pm\epsilon u)^2$.

on trouve

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} = \mp \frac{2h'(0)\varphi(0)}{(1+h'(0)^2)^{3/2}} \int \frac{t^2 dt}{(t^2+1) \left(t^2+1-2\frac{h'(0)}{\sqrt{1+h'(0)^2}}t \right)}$$

L'intégrale peut se calculer par résidus (il n'y a aucun pôle sur l'axe réel) ; on en déduit

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{x}{x^2 + (\pm\epsilon - x\phi(x))^2} = \frac{1}{1 + \phi(x)^2} \left(\text{PV} \frac{1}{x} \mp \pi\phi(x)\delta(x) \right)$$

où $\delta(x)$ est la distribution de Dirac concentrée en $x = 0$.

Pour l'intégrale restante, on trouve, aussi par résidus

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int \frac{\pm\epsilon\varphi(x)dx}{x^2 + (\pm\epsilon - x\phi(x))^2} = \pm\pi\varphi(0)$$

En projetant sur la normale en $x = 0$ dirigée vers le haut $J_n^\pm = \mathbf{J}^\pm \cdot \mathbf{n}$ ⁷ et en remplaçant φ par $\sigma\sqrt{1 + (\frac{dh}{dx})^2}$

$$J_n^\pm = \frac{1}{\sqrt{1+h'(0)^2}} \text{PV} \int \frac{(h'(0) + \phi(x))}{x(1 + \phi(x)^2)} \sigma(x) d\ell(x) \pm \pi\sigma(0)$$

ce qui est exactement la formule (A4) de l'article *JFM*.

⁷ $\mathbf{n} = (-h'(0), 1)/\sqrt{1+h'(0)^2}$.

Annexe C

Article soumis à PRL

The Statistics of Crumpled Paper

Eric Sultan* and Arezki Boudaoud

Laboratoire de Physique Statistique, UMR 8550 du CNRS/Paris VI/Paris VII

École normale supérieure, 24 rue Lhomond, F-75231 Paris Cedex 05, France

(Dated: September 5, 2005)

A statistical study of crumpled paper is allowed by a minimal 1D model: a self-avoiding line bent at sharp angles – in which resides the elastic energy – put in a confining potential. Many independent equilibrium configurations are generated numerically and their properties are investigated. At small confinement, the distribution of segment lengths is log-normal in agreement with previous predictions and experiments. At high confinement, the system approaches a jammed state with a critical behavior, whereas the length distribution follows a Gamma law which parameter is predicted as a function of the number of layers in the system.

PACS numbers: 68.55.-a, 46.32.+x, 46.65.+g

When a sheet of paper is crushed, the formation of a network of ridges is observed. The process is irreversible as energy accumulates in small regions leading to localised plastic flow. Many fundamental questions arise. What is the resistance of the crumpled ball to mechanical forces? What are the mechanisms of the cascade of energy to small scales? What is the probability distribution of lengths and energies? The two latter are similar to the questions central to hydrodynamic turbulence [1]. Early experimental studies [2–4] of crumpled paper balls focused on fractal properties such as the scaling of the radius with the size of the flat sheet. The same property was used to characterise the phases of microscopic membranes [5] – such as red blood cells or graphitic oxide – for which thermal fluctuations are relevant; these microscopic membranes raise a number of numerical and theoretical difficulties, particularly when self-avoidance is implemented [6]. Crumpled paper was also viewed as a self-affine surface whose roughness was predicted and measured [7, 8].

From elasticity theory [9], we know that thin elastic plates have two modes of deformation: bending – which involves curving the plate – and stretching – which changes the distances on the plate. Bending is much less expensive energetically than stretching so that pure bending deformations should be always preferred. However, this is not possible for a number of boundary conditions as shown in [10]; this leads to the formation of a near-singular network of lines (stretching ridges) and points (developable cones) where the expensive stretching energy is localised. Even if isolated ridges [11–13] or d-cones [10, 14–16] are rather well-characterised, the understanding of a full network is far from being complete. Most experimental and theoretical studies tackled situations with a small number of singularities [14, 17–20] or a highly symmetric network [21, 22].

Our aim is to investigate numerically and theoretically the statistics of crumpled paper. The strength of crumpled sheets was measured and found to involve logarithmic relaxation and a critical behavior close to a

compact configuration [23]. Experiments also showed a broad distribution for the length of ridges, either indirectly – through noise emission [24, 25] – or directly – through geometrical measurements [26]. This could be explained [27] in terms of the hierarchical random breaking of ridges into smaller ones. However, full numerical approaches [12, 28–30] are impeded by the complexity of the problem and did not allow statistics on crumpled paper. Here we introduce a minimal 1D model. We generate numerically a large number of equilibrium configurations and study the resulting mechanical and geometrical properties. In particular, we show a transition of the length distribution from log-normal to Gamma and we predict the parameter of the Gamma distribution using arguments analogous to those used for mixing [31] and spray formation [32].

A 2D crumpled sheet can be considered as a self-avoiding polyhedron whose energy is concentrated at the edges (stretching ridges [13]) and vertices (d-cones [10]). The 1D equivalent that we introduce is a self-avoiding closed line bent at sharp angles and whose energy is concentrated at the vertices (Fig. 1a). The important feature here is that the position of the vertices along the line is free. This model can be viewed either as a representation of a cut through a crumpled ball of paper (Fig. 1b) or as accounting for a crumpled sheet such that all ridges are parallel and have the same length L . The state of the system is defined by the coordinates (x'_i, y'_i) of the N vertices. The total length of the line is conserved and set to 1 by defining its energy as a function of the rescaled coordinates $(x_i, y_i) = (x'_i, y'_i)/l$, $l = \sum_i [(x'_{i+1} - x'_i)^2 + (y'_{i+1} - y'_i)^2]^{1/2}$. In order to keep the features of 2D sheets, the energy of each vertex is taken as the energy of a ridge (an edge) bent with the same angle ϕ_i – defined so that $\phi_i = 0$ when the sheet is flat – and of length L (the value of L is unimportant as it will be scaled out). The line is put in a confining quadratic potential of strength λ . The self-avoidance is implemented through a hard-core interaction \mathcal{E}_{hc} with infinite cost (a large number in the simulation) between all

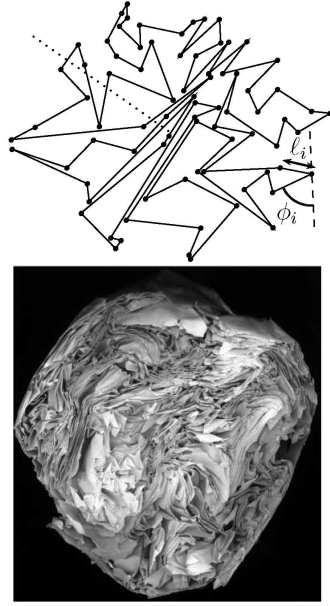


FIG. 1: **a** A compact equilibrium state of the 1D model. A self-avoiding line bent at sharp angles ϕ_i with N segments of free lengths ℓ_i is put in a confining quadratic potential of strength λ . Here the number of vertices is $N = 80$, the thickness $h = 10^{-3}$ (in units of total line length) and the confinement $\lambda = 10^6$. **b** Picture of a cut through a crumpled ball of paper, courtesy E. Couturier.

pairs of segments, taking into account their thickness h . The total energy reads

$$\mathcal{E} = \sum_i \tan^{7/3} \phi_i + \lambda \int \mathbf{r}^2(s) ds + \mathcal{E}_{\text{hc}}. \quad (1)$$

$\mathbf{r}(s)$ is the (rescaled) position vector as a function of the curvilinear coordinate along the line. The unit of energy is the bending modulus of the sheet multiplied by the factor $(L/h)^{1/3}$ that comes from the ridge energy [13]; the unit of length is the total length of the line. The number of vertices N and the thickness h – which appears only in the hard-core interaction – are left as parameters whereas the confinement λ is the control parameter. This system has a large number of energy minima – which is favored by self-avoidance – and our aim is to investigate the statistical properties of the corresponding equilibrium configurations. Note that we do not account for the plastic flow which reduces the stiffness of the ball and introduces a history dependence in the equilibrium states.

In the numerical minimisation of the energy, Powell's algorithm [33] appeared as the most convenient to cope with the discontinuities of the hard-core interaction. This algorithm is built upon a set of M directions (M be-

ing the number of degrees of freedom) which are used to determine the directions for the successive 1D minimisations. In order to obtain independent samples of the metastable states of the system, the set of directions is chosen at random. A better convergence was obtained by running Powell's algorithm 4 times and initialising the set of directions before each run. Care was taken in optimising the evaluation of the hard-core interaction which is expensive (typically 90% of CPU time) because it involves all pairs of segments. The results reported here correspond to 4 values of $N \times 6$ values of the thickness h (in the range 10^{-5} to 10^{-2}) $\times 150$ samples $\times 40$ values of the confinement $\sim 10^5$ minimisations with 100 to 200 degrees of freedom.

We first measured the gyration radius $R_g = \langle \mathbf{r}^2 \rangle^{1/2}$ averaged over all samples as a function of the confinement λ (e.g. Fig. 2 for $N = 80$). For a given sample, the gyration radius depends on the choice of the sequence of applied confinements $\lambda = \lambda_1, \lambda_2, \dots$ as in the experiments of [23]. This can be ascribed to the large number of metastable states so that the equilibrium configuration is selected by the history of the system. The process of averaging over samples almost suppresses this dependence. At low λ , the equilibrium state is a regular closed polyhedron so $2\pi R_g \simeq 1$. When λ reaches a threshold $\lambda_c \sim 1$, the polyhedron buckles and starts to fold. When $\lambda \sim 100$, many contact points have formed. Eventually R_g decreases slowly with λ to a minimal value R_g^{J} such that the system is jammed; we roughly find

$$R_g - R_g^{\text{J}} \sim \lambda^{-\alpha}, \quad (2)$$

with $\alpha = 0.3 \pm 0.1$. In this large λ regime, we also found the total energy \mathcal{E} and the energy of the ridges \mathcal{E}_r to scale as

$$\mathcal{E} \sim \lambda^\beta, \quad \mathcal{E}_r \sim \lambda^{\beta_r}, \quad (3)$$

with $\beta = 1 \pm 0.05$ and $\beta_r = 0.45 \pm 0.05$. The exponents can be understood as follows. The system reaches a jammed state of radius R_g^{J} , so that the main contribution to its energy is the confining potential $\sim \lambda R_g^{\text{J}2}$ and $\beta = 1$. The main contribution of ridges comes from U-turns, i.e. from the few ridges with angles $\phi_i = \pi/2 - \epsilon$, $\epsilon \ll 1$ being a small angle. The radius of gyration approaches its limiting value as $R_g - R_g^{\text{J}} \sim \epsilon^2$. Balancing the energy of ridges $\epsilon^{-7/3}$ with the correction to the confining potential $\sim \lambda \epsilon^2$ yields $\alpha = 6/13 \simeq 0.46$ and $\beta_r = 7/13 \simeq 0.54$. These exponents are slightly larger than in the numerics. The value of α differs from the experimental [23] and numerical [30] value $\alpha = 0.54$ for 2D sheets probably because of the different dimensionality.

We examined the correlations of the normals along the line and we found them to be small except at high confinement or for zero thickness as some pairs of segments in contact are exactly aligned. The probability distribution of angles is symmetric with respect to zero and almost

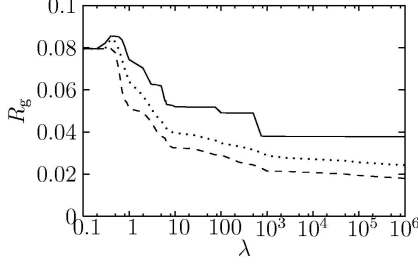


FIG. 2: Gyration radius of the line R_g as a function of the strength of the confining potential λ . Continuous line: average over 60 samples; dotted (resp. dashed) line: maximum (resp. minimum) value of R_g among all samples. $N = 80$ and $h = 10^{-3}$. The differences between maximum and minimum are relatively large; nevertheless, the standard deviation is only of the order of $5 \cdot 10^{-4}$.

flat – of course this probability vanishes for the maximal angles $\phi = \pm\pi$. In contrast, the distribution of distances between two consecutive vertices appeared to be broad. We first checked that a threshold on length (up to $10h$) or angle (up to 10°) – i.e. suppressing from the statistics small segments or vertices with a small angle – does not affect the results.

At small confinement ($1 < \lambda \lesssim 10^4$ or $1 > 2\pi R_g \gtrsim 0.2$), we observe sequential buckling events such that a part of the line folds inward reducing the radius of the ball. As predicted in [27] and found experimentally in [26], the hierarchical splitting of a line leads to a log-normal distribution (see Fig. 3a) with probability density

$$P_{LN}(x = \ell/\langle\ell\rangle) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\sigma x} \exp\left(-\frac{\ln^2 x}{\sigma^2} + \frac{1}{4}\right). \quad (4)$$

This distribution is in agreement with our data (except for sizes comparable to the thickness h), with a width σ in the range 1.0–1.8, comparable to the experimental values in the range 1.2–1.4 [26]. Note that these experiments were performed at low confinement – $2\pi R_g \gtrsim 0.6$ in units of sheet length.

In contrast, at high confinement ($\lambda \gtrsim 10^4$ or $2\pi R_g \lesssim 0.2$), we found that a Gamma distribution with density

$$P_\Gamma(x = \ell/\langle\ell\rangle) = \frac{(\alpha x)^\alpha}{\Gamma(\alpha)x} \exp(-\alpha x) \quad (5)$$

provides a better fit to the data than a log-normal distribution which fails for the most likely sizes (Fig. 3b). This can be accounted for as follows. The buckling process is no longer hierarchical which at first sight should lead to an exponential distribution of lengths $P_E(x = \ell/\langle\ell\rangle) = \exp(-x)$ as the result of the random splitting of a line [34]. However, at large confinement, many self-contact points exist and segments in contact tend to correlate. Let us define the number of layers N_L as the mean

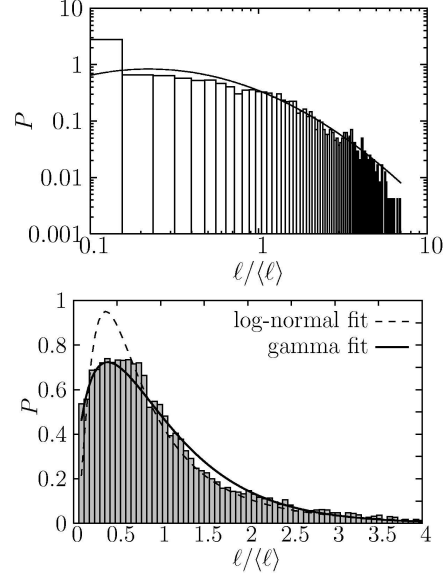


FIG. 3: The distribution of segments lengths $P(\ell/\langle\ell\rangle)$ normalised by the mean length ($N = 60$ and $h = 10^{-3}$). **a** Low confinement $\lambda = 900$. The line is a best fit to a log-normal distribution P_{LN} (Eq. 4) with width $\sigma = 1.59 \pm 0.03$. **b** High confinement $\lambda = 10^6$. The two lines are a best fits to a log-normal distribution P_{LN} (Eq. 4) and to a Gamma distribution P_Γ (Eq. 5) with parameter $\alpha = 1.64 \pm 0.03$.

number of intersections of the system with a straight half-line starting from the center of the potential (see Fig. 1), averaged over all directions and all samples. N_L varies from 1 at low confinement to about 5 at the largest confinements (except in the case $h = 0$: N_L can be as large as 7.5). Note that the number of layers is always smaller than the simple estimate $1/(2\pi R_g)$ (in the range 1–8) which reflects the “roughness” of the ball. The system can be viewed as N_L interacting layers. If they were independent, the distribution of lengths would be exponential P_E . Here the lengths of segments in contact tend to average. So the length should be the mean of N_L exponential random variables, i.e. a random variable with a Gamma distribution P_Γ of parameter $\alpha = N_L$. We measured the parameter from the fit to the numerical distributions and we found that, as soon as $N_L \gtrsim 2.5$,

$$\alpha = a N_L - b \quad (6)$$

with $a = 0.95 \pm 0.1$ and $b = 2.05 \pm 0.2$ (Fig. 4). This is in agreement with our argument except that the effective number of layer is smaller by 2 than N_L , which simply means that the system is slightly less correlated than if two segments in contact had exactly the same length. This robust behavior shows that the statistics is com-

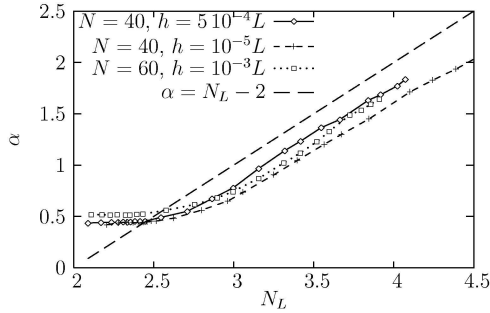


FIG. 4: The parameter α of the Gamma distribution P_l (Eq. 5) as a function of the number of layers N_L (defined as the mean number of intersections of a half-infinite straight line with the system, averaged over all directions of the line and all samples).

pletely determined by the average number of layers in the ball.

To summarise, we have introduced a simple 1D model which allows a comprehensive statistical study of crumpled paper. At low confinement, a hierarchy of buckling events leads to a log-normal distribution of lengths in agreement with the predictions of [27] and the experiments of [26]. At high confinement, jamming is approached with a critical behavior; self-avoidance leads to self-correlations and to a Gamma distribution of lengths solely determined by the number of layers in the system. This increase in correlations accounts for the Hurst exponent of compact paper balls [8] being larger than in the loose balls of [26]. Obviously, our results call for experimental measurements of length distributions at high confinement. Besides, our model can be refined in two ways. First, the number of vertices could be made free but one needs to find a criterion to add or suppress vertices. Second, it could be extended to 2D which is more realistic but yields a more difficult numerical task : if the sheet is assumed to be a polyhedron, developability becomes a local constraint at each vertex whereas self-avoidance becomes even more computationally expensive.

This study was partially supported by the Ministère de la Recherche-ACI Jeunes Chercheurs. We are grateful to Mokhtar Adda-Bedia, Etienne Couturier and Stéphane Douady for discussions and to E. C. for Fig. 1a.

* Electronic address: eric.sultan@lps.ens.fr

- [1] U. Frisch, *Turbulence* (Cambridge University Press, 1995).
- [2] M. A. F. Gomes, J. Phys. A **20**, L283 (1987).
- [3] M. A. F. Gomes, G. L. Vasconcelos, and C. C. Nascimento, J. Phys. A **20**, L1167 (1987).

- [4] M. A. F. Gomes, T. I. Jyh, and T. I. Ren, J. Phys. A **23**, L1281 (1990).
- [5] D. Nelson, T. Piran, and S. Weinberg, eds., *Statistical Mechanics of Membranes and Surfaces*, vol. 5 of *Jerusalem Winter School for Theoretical Physics* (World Scientific, Singapore, 1988).
- [6] E. M. Kramer and T. A. Witten, Phys. Rep. **344**, 255 (2001).
- [7] A. Tzschichholz, A. Hansen, and S. Roux (1995), cond-mat/9507xx.
- [8] F. Plouraboué and S. Roux, Physica A **227**, 173 (1996).
- [9] L. Landau and E. Lifchitz, *Théorie de l'élasticité* (Mir, Moscou, 1990).
- [10] M. Ben Amar and Y. Pomeau, Proc. R. Soc. A **453**, 729 (1997).
- [11] T. A. Witten and H. Li, Europhys. Lett. **23**, 51 (1993).
- [12] A. E. Lobkovsky, S. Gentges, H. Li, D. Morse, and T. A. Witten, Science **270**, 1482 (1995).
- [13] A. E. Lobkovsky, Phys. Rev. E **53**, 3750 (1996).
- [14] E. Cerda, S. Chaieb, F. Melo, and L. Mahadevan, Nature **401**, 46 (1999).
- [15] T. Mora and A. Boudaoud, Europhys. Lett. **59**, 41 (2001).
- [16] T. Liang and T. A. Witten, Phys. Rev. E **71**, 016612 (2005).
- [17] S. Chaieb and F. Melo, Phys. Rev. E **56**, 4736 (1997).
- [18] A. E. Lobkovsky and T. A. Witten, Phys. Rev. E **55**, 1577 (1997).
- [19] L. Pauchard and S. Rica, Phil. Mag. B **78**, 225 (1998).
- [20] A. Boudaoud, P. Patricio, Y. Couder, and M. B. Amar, Nature **407**, 718 (2000).
- [21] A. V. Pogorelov, *Bendings of surfaces and stability of shells*, no. 72 in Translation of mathematical monographs (American Mathematical Society, 1988).
- [22] Y. Pomeau and S. Rica, C. R. Acad. Sci. Paris Série II **325**, 181 (1997).
- [23] K. Matan, R. B. Williams, T. A. Witten, and S. R. Nagel, Phys. Rev. Lett. **88**, 076101 (2002).
- [24] E. M. Kramer and A. E. Lobkovsky, Phys. Rev. E **53**, 1465 (1995).
- [25] P. A. Houle and J. P. Sethna, Phys. Rev. E **54**, 278 (1996).
- [26] D. L. Blair and A. Kudrolli, Phys. Rev. Lett. **94**, 166107 (2005).
- [27] A. J. Wood, Physica A **313**, 83 (2002).
- [28] P. Patricio and W. Krauth, Int. J. Mod Phys. C **8**, 427 (1997).
- [29] E. M. Kramer and T. A. Witten, Phys. Rev. Lett. **78**, 1303 (1997).
- [30] J. A. Åström, J. Timonen, and M. Karttunen, Phys. Rev. Lett. **93**, 244301 (2004).
- [31] E. Villiermaux and J. Duplat, Phys. Rev. Lett. **91**, 184501 (2003).
- [32] E. Villiermaux, P. Marmottant, and J. Duplat, Phys. Rev. Lett. **92**, 074501 (2004).
- [33] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C* (Cambridge University Press, 2002).
- [34] W. Feller, *An Introduction to Probability Theory and Its Applications* (John Wiley & Sons, New York, 1970).

Bibliographie

- [1] M. Ben Amar and A. Goriely. Growth and instability in elastic tissues. *preprint*, pages 1–20, 2005.
- [2] M. Ben Amar and Y. Pomeau. Crumpled Paper. *Proc. R. Soc. A*, 453 :729–755, 1997.
- [3] R. P. Araujo and D. L. S. McElwain. A History of the Study of Solid Tumour Growth : The Contribution of Mathematical Modeling. *Bull. Math. Biol.*, 66 :1039–1091, 2004.
- [4] B. Audoly. *Élasticité et géométrie : de la rigidité des surfaces à la délamination en fil de téléphone*. Thèse de doctorat de l’Université Paris VI, École Normale Supérieure, 2000.
- [5] B. Audoly and A. Boudaoud. Self-Similar Structures near Boundaries in Strained Systems. *Phys. Rev. Lett.*, 91(8), 2003.
- [6] A. Baumgärtner. Statistics of self-avoiding ring polymers. *J. Chem. Phys.*, 76(8) :4275–4280, 1982.
- [7] H. Bénard. Les tourbillons cellulaires dans une nappe liquide. *Rev. Gén. Sci. Pures Appl.*, 11 :1261–1276, 1900.
- [8] J. C. Berg, M. Boudart, and A. Acrivos. Natural convection in pools of evaporating liquids. *J. Fluid Mech.*, 24 :721–735, 1966.
- [9] D. L. Blair and A. Kudrolli. Geometry of Crumpled Paper. *Phys. Rev. Lett.*, 94, 2005.
- [10] S. Bohn. *L’empreinte de l’histoire dans la géométrie des réseaux bidimensionnels*. Thèse de doctorat de l’Université Paris VII, École Normale Supérieure, 2000.
- [11] R. Borcia and M. Bestehorn. Phase-field model for Marangoni convection in liquid-gas systems with a deformable interface. *Phys. Rev. E*, 67 :066307, 2003.

-
- [12] A. Boudaoud. *Membranes élastique et capillaires : instabilités, singularités et auto-adaptation*. Thèse de doctorat de l'Université Paris VI, École Normale Supérieure, 2001.
 - [13] A. Boudaoud, P. Patricio, Y. Couder, and M. Ben Amar. Dynamics of singularities in a constrained elastic plate. *Nature*, 407 :718–720, 2000.
 - [14] J. Bragard and M. G. Velarde. Bénard-Marangoni convection : planforms and related theoretical predictions. *J. Fluid Mech.*, 368 :165–194, 1998.
 - [15] J. P. Burelbach, S. G. Bankoff, and S. H. Davis. Nonlinear stability of evaporating/condensing liquid film. *J. Fluid Mech.*, 195 :463–494, 1988.
 - [16] M. Cachile, G. Albisu, A. Calvo, and A. M. Cazabat. Contact-line instabilities in liquids spreading on solid substrates. *Physica A*, 329 :7–13, 2003.
 - [17] M. Cachile, O. Benichou, C. Poulard, and A. M. Cazabat. Evaporating droplets. *Langmuir*, 18(21) :8070–8078, 2002.
 - [18] I. Cantat, K. Kassner, C. Misbah, and H. Müller-Krumbhaar. Directional solidification under stress. *Phys. Rev. E*, 58(5) :6027–6040, 1998.
 - [19] C.Y. Chen, H. M. Byrne, and J. R. King. The influence of growth-induced stress from the surrounding medium on the development of multicell spheroids. *Jour. Math. Biol.*, 43 :191–220, 2001.
 - [20] E. Couturier. Rapport de stage. Master Approches Interdisciplinaires du Vivant. École Normale Supérieure, 2005.
 - [21] S. C. Cowin. Tissue Growth and Remodeling. *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, 6 :77–107, 2004.
 - [22] S. H. Davis. Thermocapillary instabilities. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 19 :403–435, 1987.
 - [23] P. G. de Gennes. Wetting : statics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, 57(3) :827–863, 1985.
 - [24] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, 389 :827–829, 1997.
 - [25] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten. Contact line deposit in an evaporating drop. *Phys. Rev. E*, 62(1) :217–239, 1999.

-
- [26] M. Dondlinger, J. Margerit, and P. C. Dauby. Weakly nonlinear study of Marangoni instabilities in an evaporating liquid layer. *J. Colloid Interf. Sci.*, 283 :522–532, 2005.
- [27] K. Efimenko, M. Rackaitis, E. Manias, L. Mahadevan, and A. Vaziri. Nested self-similar wrinkling patterns in skins. *Nature Materials*, 4(4) :293–297, 2005.
- [28] M. Elbaum and S. G. Lipson. How Does a Thin Wetted Film Dry Up? *Phys. Rev. Lett.*, 72 :22, 1994.
- [29] T. Erneux and S. H. Davis. Nonlinear rupture of free films. *Phys. Fluids A*, 5 :1117–1122, 1993.
- [30] G. Fang and C. A. Ward. Temperature measured close to the interface of an evaporating liquid. *Phys. Rev. E*, 59(1) :417–428, 1998.
- [31] X. Fanton and A. M. Cazabat. Spreading and instabilities induced by a soluted Marangoni effect. *Langmuir*, 14 :2554–2561, 1998.
- [32] J. B. Fournier and A. M. Cazabat. Tears of wine. *Europhys. Lett.*, 20 :517–524, 1992.
- [33] R. Friedrichs and A. Engel. Nonlinear analysis of the Rosensweig instability. *Europhys. Lett.*, 63(6) :826–832, 2003.
- [34] G. Gioia and M. Ortiz. Delamination of Compressed Thin Films. *Adv. in Appl. Mech.*, 33 :119–192, 1997.
- [35] A. A. Golovin, A. A. Nepomnyashchy, and L. M. Pismen. Nonlinear evolution and secondary instabilities of Marangoni convection in a liquid-gas system with deformable interface. *J. Fluid Mech.*, 341 :317–341, 1997.
- [36] A. Goriely and M. Ben Amar. Differential growth and instability in elastic shells. *To be published in Phys. Rev. Lett.*, 2005.
- [37] P. B. Green. Expression of pattern in plants : combining molecular and calculus based biophysical paradigms. *Am. Jour. of Botany*, 86(8) :1059–1076, 1999.
- [38] P. B. Green, C. S. Steele, and S. C. Rennich. Phyllotactic patterns : a biophysical mechanism for their origin. *Ann. of Botany*, 77 :515–527, 1996.
- [39] E. Guyon, J. P. Hulin, and L. Petit. *Hydrodynamique physique*. Savoirs Actuels. EDP Sciences/CNRS Editions, 2001.

-
- [40] B. Haut and P. Colinet. Surface-tension-driven instabilities of a pure liquid layer evaporating into an inert gas. *J. Colloid Interf. Sci.*, 285 :296–305, 2005.
- [41] J. J. Hegseth, N. Rashidnia, and A. Chai. Natural convection in droplet evaporation. *Phys. Rev. E*, 54(2), 1996.
- [42] P. Hersen. *Morphogénèse et Dynamique des Barchanes*. Thèse de doctorat de l’Université Paris VII, École Normale Supérieure, 2004.
- [43] A. E. Hosoi and W. M. Bush. Evaporative instabilities in climbing films. *J. Fluid Mech.*, 442 :217–239, 2001.
- [44] A. E. Hosoi and L. Mahadevan. Peeling, Healing and Bursting in a Lubricated Elastic Sheet. *Phys. Rev. Lett.*, 93(13) :137802, 2004.
- [45] R. Huang. Kinetic wrinkling of an elastic film on a viscoelastic substrate. *Jour. of Mech. and Phys. of solids*, 53 :63–89, 2005.
- [46] T. Hwa and M. Karda. Evolution of surfaces patterns on swelling gels. *Phys. Rev. Lett.*, 61(1) :106–109, 1988.
- [47] S. Kalliadasis, A. Kiyashko, and E. A. Demekhin. Marangoni instability of a thin liquid film heated from below by a local heat source. *J. Fluid Mech.*, 475 :377–408, 2003.
- [48] K. Kassner and C. Misbah. Amplitude equations for systems with long-range interactions. *Phys. Rev. E*, 66 :026102, 2002.
- [49] P. Kavehpour, B. Ovryn, and G. H. McKinley. Evaporatively-driven Marangoni instabilities of volatile liquid spreading on thermally conductive substrates. *Colloid Surface A.*, 206 :409–423, 2002.
- [50] S. Kitsunzaki. Fracture patterns induce by desiccation in a thin layer. *Phys. Rev. E*, 60(6) :6649–6464, 1999.
- [51] S. M. Klisch, S. S. Chen, R. L. Sah, and A. Hoger. A Growth Mixture Theory for Cartilage with application to Growth-Related Experiments on Cartilage Explants. *Jour. Biomech. Eng.*, 125 :169–179, 2003.
- [52] E. M. Kramer and A. E. Lobkovsky. Universal power law in the noise from a crumpled elastic sheet. *Phys. Rev. E*, 53 :1465, 1995.
- [53] S. Krishnamoorthy, B. Ramaswamy, and S. W. Joo. Spontaneous rupture of thin liquid films due to thermocapillarity : A full-scale direct numerical simulation. *Phys. Fluid*, 7 :2291–2293, 1995.

-
- [54] M. Kücken and A. C. Newell. A model for fingerprint formation. *Europhys. Lett.*, 68(1) :141–146, 2004.
- [55] L. Landau and E. Lifchitz. *Théorie de l'élasticité*. Physique théorique (Tome 7). Éditions Mir, 1990.
- [56] L. Landau and E. Lifchitz. *Mécanique des fluides*. Éditions Mir, 1994.
- [57] J. S. Langer. Pattern formation in crystal growth. *Rev. Mod. Phys.*, 52(1) :1–28, 1980.
- [58] E. Lauga, M. P. Brenner, and H. A. Stone. *Microfluidics : The No-Slip Boundary Condition*. to appear in Ch. 15 in Handbook of Experimental Fluid Dynamics (arXiv :cond-mat/0501557). Springer, New York, 2005.
- [59] Y. Li, C. Li, and Z. Hu. Pattern formation of constrained acrylamide/sodium acrylate copolymer gels in acetone/water mixture. *J. Chem. Phys.*, 100(6) :4637–4644, 1994.
- [60] S. R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 75th edition, 1995.
- [61] A. E. Lobkovsky. Boundary layer analysis of the ridge singularity in a thin plate. *Phys. Rev. E*, 53 :3750–3759, 1996.
- [62] A. E. Lobkovsky and T. A. Witten. Properties of ridges in elastic membranes. *Phys. Rev. E*, 55 :1577–1589, 1997.
- [63] A. V. Lyushnin, A. A. Golovin, and L. M. Pismen. Fingering instability of thin evaporating liquid films. *Phys. Rev. E*, 65, 2002.
- [64] H. Mancini and D. Maza. Pattern formation without heating in an evaporative convection experiment. *Europhys. Lett.*, 66(6) :1–7, 2003.
- [65] P. Manneville. *Dissipative structures and weak turbulence*. Academic Press, 1990.
- [66] C. Marangoni. *Sull' espansione delle gocce di un liquido galleggianti sulla superficie di altro liquido*. Tipographia dei fratelli Fusi, Pavia, 1865.
- [67] J. Margerit, P. Colinet, G. Lebon, C. S. Iorio, and J. C. Legros. Interfacial nonequilibrium and Bénard-Marangoni instability of a liquid vapor system. *Phys. Rev. E*, 68, 2003.
- [68] P. Marmottant and E. Villermaux. Fragmentation of stretched liquid ligaments. *Phys. Fluids*, 16(8) :2732–2741, 2004.

-
- [69] J. Marra and J. A. M. Huethorst. Physical Principles of Marangoni Drying. *Langmuir*, 7 :2748–2755, 1991.
- [70] K. Matan, R. B. Williams, T. A. Witten, and S. R. Nagel. Crumpling a Thin Sheet. *Phys. Rev. Lett.*, 88(7), 2002.
- [71] O. K. Matar and R. V. Craster. Models for Marangoni Drying. *Phys. Fluids*, 13 :1869–1883, 2001.
- [72] D. Merkt and M. Bestehorn. Bénard-Marangoni convection in a strongly evaporating fluid. *Physica D*, 185 :196–208, 2003.
- [73] S. Miladinova, S. Slavtchev, G. Lebon, and J. C. Legros. Long-wave instabilities of non-uniformly heated falling films. *J. Fluid Mech.*, 453 :153–175, 2002.
- [74] T. Mora. Morphogénèse de gels ioniques en expansion. Stage de recherche expérimentale, DEA de physique théorique, École Normale Supérieure, 2004.
- [75] T. Mora and A. Boudaoud. Buckling of Swelling Gels. *Submitted to Eur. Phys. Jour.*, 2005.
- [76] C. Moussy, G. Lebon, and J. Margerit. Influence of evaporation on Bénard-Marangoni instability in a liquid-gas bilayer with a deformable interface. *Eur. Phys. Jour. B*, 40 :327–335, 2004.
- [77] V. X. Nguyen and K. J. Stebe. Patterning of small particles by a surfactant-enhanced Marangoni-Bénard instability. *Phys. Rev. E*, 88(16), 2002.
- [78] S. B. G. M. O’Brien. On Marangoni drying : nonlinear kinematic waves in a thin film. *J. Fluid Mech.*, 254 :649–670, 1993.
- [79] A. Onuki. Theory of pattern formation in gels : Surface folding in highly compressible elastic bodies. *Phys. Rev. A*, 33(11) :213–248, 1989.
- [80] A. Oron, S. H. Davis, and S. G. Bankoff. Long-scale evolution of thin liquid films. *Rev. Mod. Phys.*, 69(3) :931–980, 1997.
- [81] O. Ozen and R. Narayanan. The physics of evaporative and convective instabilities in bilayer systems : linear theory. *Phys. Fluids*, 16(12) :4644–4652, 2004.
- [82] M. Patriarca, A. Chakraborti, and K. Kaski. Statistical model with a standard gamma ditribution. *Phys. Rev. E*, 70(016104), 2004.
- [83] P. Patrício. *Instabilités géométriques en élasticité*. Thèse de doctorat de l’Université Paris VII, École Normale Supérieure, 2000.

-
- [84] P. Patricio and W. Krauth. Numerical solutions for the von Kàrmàn equations for a thin plate. *Int. J. Mod. Phys. C*, 8 :427–434, 1997.
- [85] L. Pauchard and Y. Couder. Invagination during the collapse of an inhomogeneous spheroidal shell. *Europhys. Lett.*, 66(5) :667–673, 2004.
- [86] L. M. Pismen. Spinodal dewetting in a volatile liquid film. *Phys. Rev. E*, 70(021601), 2004.
- [87] F. Plouraboué and S. Roux. Experimental study of the roughness of crumpled surfaces. *Physica A*, 227 :173–182, 1996.
- [88] C. Poulard, O. Benichou, and A. M. Cazabat. Freely receding evaporating droplets. *Langmuir*, 19(21) :8828–8834, 2003.
- [89] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, 2002.
- [90] A. Prosperetti and M. S. Plesset. The stability of an evaporating liquid surface. *Phys. Fluid*, 27 :1590–1602, 1984.
- [91] C. Redon, F. Brochard-Wyart, and F. Rondelez. Festoon instabilities of slightly volatile liquids during spreading. *J. Phys. II*, 2(9) :1671–1676, 1992.
- [92] R. C. Reid and T. K. Sherwood. *The properties of gases and liquids : Their estimation and correlation*. McGraw-Hill, New York, 2nd edition, 1958.
- [93] D. P. Richman, R. M. Stewart, J. W. Hutchinson, and Jr V. S. Cavinness. Mechanical Model of Brain Convolutional Development. *Science*, 189(4196) :18–21, 1975.
- [94] M. O. Robbins, D. Andelman, and J. F. Joanny. Thin liquid films on rough or heterogeneous solids. *Phys. Rev. A*, 43(8) :4344–4354, 1991.
- [95] T. Roose, P. A. Netti, L. L. Munn, Y. Boucher, and R. K. Jain. Solid stress generated by spheroid growth estimated using a linear poroelasticity model. *Microvascular R.*, 66 :204–212, 2003.
- [96] S. Ross and P. Becher. The History of the Spreading Coefficient. *J. Colloid Interf. Sci.*, 149(2) :575–579, 1992.
- [97] J. S. Rowlinson and B. Widom. *Molecular Theory of Capillarity*. Dover, 2002.
- [98] N. Samid-Merzel, S. G. Lipson, and D. S. Tannhauser. Pattern formation in drying water films. *Phys. Rev. E*, 57(3), 1998.

-
- [99] M. F. Schatz and G. Paul Neitzel. Experiments on thermocapillary instabilities. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 33 :93–129, 2001.
- [100] L. E. Scriven and C. V. Sternling. The Marangoni Effects. *Nature*, 187 :186–188, 1960.
- [101] A. Sharma and A. T. Jameel. Nonlinear stability, rupture, and morphological phase-separation of thin fluid films on apolar and polar substrates. *J. Colloid Interf. Sci.*, 161(1) :190–208, 1993.
- [102] E. Sharon, M. Marder, and H. L. Swinney. Leaves, Flowers and Garbage Bags : Making Waves. *American Scientist*, 92 :254–261, 2004.
- [103] E. Sharon, B. Roman, M. Marder, G.-S. Shin, and H. L. Swinney. Buckling cascades in free sheets. *Nature*, 419 :579, 2002.
- [104] R. Skalak, S. Zargaryan, R. K. Jain, P. A. Netti, and A. Hoger. Compatibility and the genesis of residual stress by volumetric growth. *Jour. Math. Biol.*, 34 :889–914, 1996.
- [105] J. M. Skotheim and L. Mahadevan. Dynamics of poroelastic filaments. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 460 :1995–2020, 2004.
- [106] C. R. Steele. Shell stability related to pattern formation in plants. *Jour. of Appl. Mech.*, 67 :237–247, 2000.
- [107] N. Suematsu, K. Sekimoto, and K. Kawasaki. Three-dimensional computer modeling for pattern formation on the surface of an expanding polymer gel. *Phys. Rev. A*, 41(10) :5751–5754, 1990.
- [108] L. A. Taber. Biomechanics of growth, remodeling, and morphogenesis. *Appl. Mech. Rev.*, 48(8) :487–545, 1995.
- [109] H. Tanaka and T. Sigehuzi. Surface-pattern evolution in a swelling gel under a geometrical constraint : Direct observation of fold structure and its coarsening dynamics. *Phys. Rev. E*, 49(1) :R39–R42, 1994.
- [110] H. Tanaka, H. Tomita, A. Takasu, T. Hayashi, and T. Nishi. Morphological and Kinetic Evolution of Surface Patterns in Gels during the Swelling Process : Evidence of Dynamic Pattern Ordering. *Phys. Rev. Lett.*, 68(18) :2794–2797, 1992.
- [111] T. Tanaka, D. Fillmore, S.-T. Sun, I. Nishio, G. Swislow, and A. Shah. Phase Transitions in Ionic Gels. *Phys. Rev. Lett.*, 45(20) :1636–1639, 1980.
- [112] U. Thiele and E. Knobloch. Thin liquid films on a slightly inclined heated plate. *Physica D*, 190 :213–248, 2004.

-
- [113] U. Thiele, M. G. Velarde, K. Neuffer, and Y. Pomeau. Film rupture in the diffuse interface model coupled to hydrodynamics. *Phys. Rev. E*, 64 :031602, 2001.
 - [114] J. Thomson. On certain curious motions observable at the surfaces of wine and other alcoholic liquors. *Phil. Mag.*, 10 :330, 1855.
 - [115] S. Timoshenko and J. M. Gere. *Theory of Elastic Stability*. MacGraw Hill, New York, 2nd edition, 1961.
 - [116] F. Tzschichholz, A. Hansen, and S. Roux. Roughness of randomly crumpled elastic sheets. cond-mat/950705, 1995.
 - [117] S. VanHook, M. F. Schatz, J. B. Swift, W. D. McCormick, and H. L. Swinney. Long-wavelength surface-tension-driven Bénard convection : experiment and theory. *J. Fluid Mech.*, 345 :45–78, 1997.
 - [118] E. Villermaux, Ph. Marmottant, and J. Duplat. Ligament-Mediated Spray Formation. *Phys. Rev. Lett.*, 92(7), 2004.
 - [119] R. Vuilleumier, V. Ego, L. Neltner, and A. M. Cazabat. Tears of wine : the stationary state. *Langmuir*, 11 :4117–4121, 1995.
 - [120] A. J. Wood. Witten’s lectures on crumpling. *Physica A*, 313 :83–109, 2002.
 - [121] L. Y. Yeo, R. V. Craster, and O. K. Matar. Marangoni instability of a thin liquid film on a locally heated horizontal wall. *Phys. Rev. E*, 67, 2003.

Résumé

Cette thèse porte sur les instabilités et les singularités d'objets minces.

Nous considérons d'abord des corps minces élastiques. D'une part, nous étudions, expérimentalement puis numériquement, les déformations d'une bicouche de gels confinée. La croissance de la couche supérieure produit des motifs périodiques; la surface libre présente alors un système régulier de singularités. Nous nous intéressons d'autre part aux propriétés statistiques du réseau de plis dans une feuille de papier froissée. A partir d'un modèle simple traité numériquement, nous montrons le rôle décisif des interactions géométriques.

La deuxième partie est consacrée à la stabilité d'un film mince volatil. Nous développons un modèle général et prédisons le seuil à partir duquel l'évaporation devient un processus instable. Dans le régime limité par la diffusion, nous montrons analytiquement que de la bifurcation est super-critique.

Mots clés : Élasticité – Films minces – Instabilités – Singularités – Papier froissé – Évaporation.

Abstract

This thesis deals with instabilities and singularities in thin systems.

We first consider thin elastic objects. To begin with, we study, through laboratory experiences, the deformations of an elastic gel bilayer which is confined. The growth of the above layer produces periodic patterns; the free surface then presents a regular network of singularities. A simple model enables us to reproduce both qualitative and quantitative properties of our observations. We also study statistical properties of ridges in a crumpled sheet. We propose and treat numerically a simple model, thus showing the importance of geometrical interactions.

The second part is devoted to the stability analysis of a thin volatile film. We build a general model within we can predict a threshold above which evaporation of an initially flat film becomes unstable. Eventually, in the diffusion of the vapour limited regime, we study analytically the nature of the bifurcation.

Key Words : Elasticity – Thin films – Instabilities – Singularities – Crumpled paper – Evaporation.